ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE
UND
VEREIN ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
AUG 10 '59

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
E. HAYEK O. KRATKY F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. KUFFNER

90. BAND, 3. HEFT
MIT 24 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 30. JUNI 1959)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1959

Mh. Chem

Monatshefte für Chemie

1. Die Monatshefte für Chemie werden ab Band **85** (1954) gemeinsam von der Math.-Naturw
Klasse der Österr. Akademie der Wissenschaften und dem Verein Österr. Chemiker herausgegeben
Vom gleichen Zeitpunkt an wird die Ausgabe der Abt. II b der Sitz.-Ber. d. Math.-Naturw. Kl. d
Öst. Akad. d. Wiss. eingestellt, so daß die bisherige Doppelzitierung entfällt.

2. Mitglieder des Vereins Österr. Chemiker haben das Recht zu verbilligtem Bezug der Mh
Chem. Näheres ist beim Sekretariat des VÖCh, Wien I, Eschenbachgasse 9, zu erfragen.

3. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, die in der zweiten Hälfte der Monate Februar
April, Juni, August, Oktober und Dezember ausgegeben werden; die während eines Jahres
erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und
Herstellungskosten.

4. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht
Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein
Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein
Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten

5. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen sind
auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst
raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in der
Mh. üblichen Form zu schreiben. Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949). Zweckmäßige
Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, und gute Textierung von
Abbildungen und Tabellen helfen Raum sparen.

6. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Kuffner*, Wien IX, Währinger
Straße 38 (Tel. 32 26 25) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt; dagegen sind alle
geschäftlichen Mitteilungen an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5
Tel. 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien, zu richten.

Die Herausgeber prüfen die Manuskripte und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung
erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden
(s. Ziff. 9).

7. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden
sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge
in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 6.

8. Grundsätzlich werden nur Arbeiten aufgenommen, die nirgends vorher, weder im Inland noch
im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, eine in den Mh. Chem. gedruckte
Arbeit auch nachträglich nicht anderswo zu veröffentlichen. Mit der Annahme des Manuskriptes
geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über. Es ist
ferner nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages gestattet, photographische Vervielfältigungen
Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus, z. B. Ab-
bildungen oder Tabellen, herzustellen.

9. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur. Die
Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingeklebten
Ätzabzügen der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurück
zusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regel-
mäßige Ausgabe der Hefte nicht stören: verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Ein-
reihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen
Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem
Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

10. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden
Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt
wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

11. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren
durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten
beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich
das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und
Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zu-
sammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur
Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

90. Band / 3. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie

Seite

Baaz, M. und **V. Gutmann.** Leitfähigkeitsmessungen in Phosphoroxychlorid, 4. Mitt.: Antimonpentachlorid 426

Derkosch, J. und **E. Rieger.** Über die ω-CO-Schwingung in O- und N-Acetylverbindungen und ihre Anwendung zum differenzierten Nachweis von OH- und NH-Gruppen 38

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Über die Struktur der künstlichen Harze

VIII. Mitt.: Zur Darstellung von 3,5-disubstituierten 2-Hydroxybenzaldehyden

Von

G. Zigeuner und **K. Jellinek**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

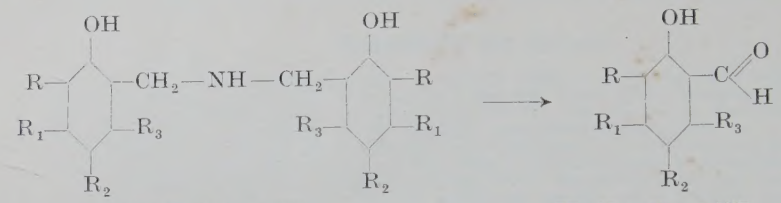
(Eingegangen am 14. März 1959)

3,5-disubstituierte 2-Hydroxybenzaldehyde lassen sich in guten Ausbeuten durch Oxydation der entsprechenden Dihydroxydibenzylamine darstellen.

Im Verlauf unserer Untersuchungen über den oxydativen Abbau von CH_2—N-Brücken in Phenol-Hexamethylentetramin-Kondensaten wurde auch das Verhalten von Dihydroxydibenzylaminen, analog gebauten Dreikernverbindungen, sowie Tris-(hydroxybenzyl)-aminen gegenüber m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium in wäßrigem Alkali bzw. Eisessig untersucht. Das 2,2′-Dihydroxy-3,5,3′,5′-tetramethyl-dibenzylamin I gibt in guten Ausbeuten den 2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzaldehyd II, das 2,2′-Dihydroxy-3,5,3′,5′-tetrachlordibenzylamin III den 2-Hydroxy-3,5-dichlorbenzaldehyd IV. In analoger Weise bilden sich aus den Dibenzylaminen V und VII die Hydroxybenzaldehyde VI und VIII.

Bei Oxydation von Dihydroxydibenzylaminen mit reaktiven o-Stellen sinken die Ausbeuten an Hydroxybenzaldehyden. So können das 2,2′-Dihydroxy-5,5′-dimethyl-(IX) und das 2,2′-Dihydroxy-5,5′-di-p-tert. butyldibenzylamin XI nur in 30proz. Ausbeute in die Aldehyde X und XII umgewandelt werden. Aus Dihydroxydibenzylaminen mit freien p-Stellen (XIII, XV) entstehen bei gleicher Behandlung nur 5—10% der entsprechenden Hydroxybenzaldehyde XIV und XVI.

Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten der einzelnen Dihydroxydibenzylamine liegt darin, daß die Dibenzylamine IX, XI, XIII und XV vor dem Angriff durch das m-nitrobenzolsulfosaure Natrium teilweise einer intermolekularen Crackung durch die freien Kernstellen



I: $R = R_2 = CH_3$, $R_1 = R_3 = H$
III: $R = R_2 = Cl$, $R_1 = R_3 = H$
V: $R = R_3 = CH_3$, $R_1 = H$, $R_2 = Br$
VII: $R = iso\text{-}C_3H_7$, $R_1 = H$, $R_2 = Cl$, $R_3 = CH_3$
IX: $R = R_1 = R_3 = H$, $R_2 = CH_3$
XI: $R = R_1 = R_3 = H$, $R_2 = tert.\text{-}C_4H_9$
XIII: $R = R_3 = CH_3$, $R_1 = R_2 = H$
XV: $R = iso\text{-}C_3H_7$, $R_1 = R_2 = H$, $R_3 = CH_3$
XVII: $R_1 = R_3 = CH_3$, $R = R_2 = H$
XIX: $R = R_1 = R_2 = R_3 = H$

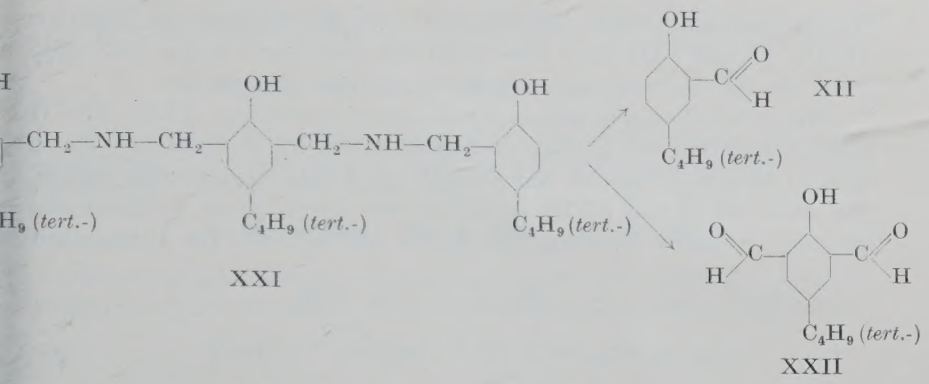
II: $R = R_2 = CH_3$, $R_1 = R_3 = H$
IV: $R = R_2 = Cl$, $R_1 = R_3 = H$
VI: $R = R_3 = CH_3$, $R_1 = H$, $R_2 = Br$
VIII: $R = iso\text{-}C_3H_7$, $R_1 = H$, $R_2 = Cl$, $R_3 = CH_3$
X: $R = R_1 = R_3 = H$, $R_2 = CH_3$
XII: $R = R_1 = R_3 = H$, $R_2 = tert.\text{-}C_4H_9$
XIV: $R = R_3 = CH_3$, $R_1 = R_2 = H$
XVI: $R = iso\text{-}C_3H_7$, $R_1 = R_2 = H$, $R_3 = CH_3$
XVIII: $R_1 = R_3 = CH_3$, $R = R_2 = H$
XX: $R = R_1 = R_2 = R_3 = H$

in der von *G. Zigeuner* und *O. Gabriel*[1] diskutierten Weise unterliegen. Wie die Ausbeuten an den Hydroxybenzaldehyden X, XII, XIV, XVI zeigen, tritt die intermolekulare Crackung bei Anwesenheit von freien o-Stellen (IX, XI) in geringerem Maße als bei Anwesenheit von freien p-Stellen (XIII, XV) ein. Dieser Befund steht mit den Beobachtungen von *G. Zigeuner* und *Th. Völker*[2] im Einklang, wonach Methylenaminbrücken in Phenol-Hexa-Kondensaten durch p-reaktive Phenole wesentlich leichter als durch o-reaktive gecrackt werden.

In Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen bilden sich bei Behandlung der Hydroxydibenzylamine XVII und XIX mit m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium nur Spuren der Aldehyde XVIII und XX.

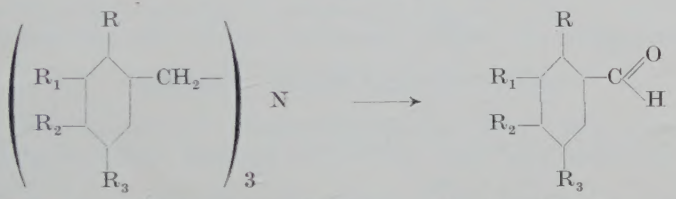
Weitere Versuche, Hydroxybenzylaminketten zu den entsprechenden Mono- und Dialdehyden abzubauen, führten nur am Beispiel des Dreikernes XXI zum Ziel; hier wurden der Monoaldehyd XII und der Dialdehyd XXII in relativ guten Ausbeuten erhalten. Längere, dem Dreikern analog gebaute Ketten geben bei Behandlung mit m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium nur den Monoaldehyd XII; ein Zeichen dafür, daß hier lediglich Oxydation an den Kettenenden erfolgt.

[1] *G. Zigeuner* und *O. Gabriel*, Mh. Chem. **81**, 952 (1950).
[2] *G. Zigeuner* und *Th. Völker*, Mh. Chem. **83**, 100 (1952).



Bei Oxydation der Tris-hydroxybenzyl-amine XXIII, XXIV entstanden die Aldehyde XII und XXV in Ausbeuten um 30%.

In sämtlichen Fällen wurde beim Arbeiten im alkalischen Medium das Auftreten der entsprechenden Salicylsäuren beobachtet.



XXIII: R = OH, $R_1 = R_2 = H$, $R_3 = tert.\text{-}C_4H_9$
XXIV: R = H, $R_1 = R_3 = CH_3$, $R_2 = OH$

XII: R = OH, $R_1 = R_2 = H$, $R_3 = tert.\text{-}C_4H_9$
XXV: R = H, $R_1 = R_3 = CH_3$, $R_2 = OH$

Auf Grund der in hohen Ausbeuten verlaufenden oxydativen Spaltung der Dibenzylamine I, III, V, VII wurde nun eine Synthese der nach den gebräuchlichen präparativen Methoden oft nur schlecht darstellbaren 2-Hydroxy-3,5-disubstituierten Benzaldehyde entwickelt. Hier wird das entsprechende Phenol durch Härtung mit Hexamethylentetramin in das Dibenzylamin übergeführt, das Reaktionsprodukt durch Ausziehen mit Wasser vom überschüssigen Hexa befreit und das Rohprodukt der Behandlung mit m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium unterworfen. Auf diese Weise konnten die Aldehyde II, IV, VI, VIII in Ausbeuten bis zu 78% erhalten werden.

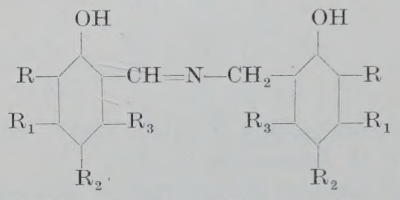
Diese Aldehydsynthese beruht auf einer oxydativen Sprengung der CH_2—N-Brücken in Dihydroxydibenzylaminen. Im Gegensatz hierzu bilden sich bei der Aldehydsynthese nach *Duff*[3] Azomethine[1, 4], die dann hydro-

[3] *J. C. Duff* und *E. J. Bills*, J. chem. Soc. [London] **1934**, 1305; *C. J. Duff*, J. chem. Soc. [London] **1941**, 547.

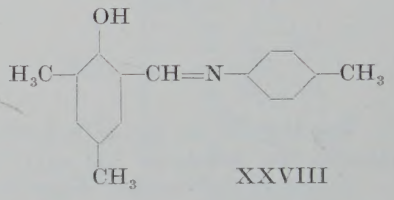
[4] *J. C. Duff* und *V. J. Furness*, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1512.

lytisch gespalten werden. Die Ausbeuten bei der Synthese der Aldehyde II, IV, VI und VIII nach dem *Duff*schen Verfahren[3] liegen bedeutend tiefer als bei der von uns entwickelten Oxydationsmethode.

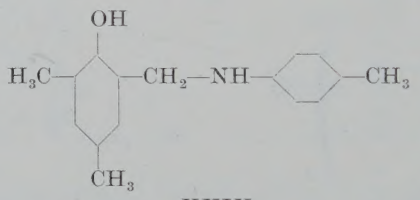
Wie weitere Versuche zeigten, können auch Azomethine XXVI, XXVII durch Oxydation mit m-nitrobenzolsulfosaurem Na in Ausbeuten bis zu 60% in die entsprechenden Aldehyde II und XVIII umgewandelt werden. Die Aldehyde II und XVIII entstehen hier sowohl durch hydrolytische als auch oxydative Spaltung von XXVI und XXVII. Die Anwesenheit



XXVI: $R = R_2 = CH_3$, $R_1 = R_3 = H$
XXVII: $R = R_2 = H$, $R_1 = R_3 = CH_3$



XXVIII



XXIX

von reaktiven Kernstellen stört die Reaktion kaum. Auf Grund dieser Experimente wurde nun versucht, die Ausbeute des *Duff*schen Verfahrens[3] durch Zugabe von m-nitrobenzolsulfosaurem Na zu erhöhen. Es konnte jedoch nur in einigen Fällen eine Steigerung der Ausbeute festgestellt werden.

Durch den Abbau mit p-Toluidin werden die Dibenzylamine V, VII, IX, XIII, XV in die entsprechenden p-Toluidide übergeführt. Das Azomethin XXVI gibt bei gleicher Behandlung das 2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-p-toluidid XXIX und das N-2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzal-p-toluidin XXVIII.

Experimenteller Teil

1. Darstellung der Dihydroxydibenzylamine

a) 2,2'Dihydroxy-3,3'-diisopropyl-5,5'-dichlor-6,6'-dimethyldibenzylamin (VII): 18,4 g 2-Isopropyl-4-chlor-5-methylphenol wurden mit 15 g Hexa 2 Stdn. auf 130° erhitzt und dann in Alkohol eingegossen. Aus Alkohol Blättchen vom Schmp. 126°. Ausb. 87% d. Th.

$C_{22}H_{29}Cl_2NO_2$. Ber. N 3,41. Gef. N 3,25.

b) 2-Hydroxy-3-isopropyl-5-chlor-6-methylbenzyl-p-toluidid: 1 g VII und 2 g p Toluidin 2 Stdn. auf 120° erhitzen. Farblose lange Nadeln vom Schmp. 110°.

$C_{18}H_{22}ClNO$. Ber. N 4,62. Gef. N 4,70.

c) 2,2'-Dihydroxy-3,6,3',6'-tetramethyl-5,5'-dibromdibenzylamin (V): 10 g 2,5-Dimethyl-4-bromphenol und 7 g Hexa wie unter *a)* behandelt. Nadeln aus Alkohol. Schmp. 180°, Ausb. 82% d. Th.

$C_{18}H_{21}Br_2NO_2$. Ber. N 3,16. Gef. N 3,23.

d) 2-Hydroxy-3,6-dimethyl-5-brom-benzyl-p-toluidid: 1 g V und 2 g p-Toluidin wie unter *b)* behandelt. Farblose Nadeln aus Cyclohexan. Schmp. 137°.

$C_{16}H_{18}BrNO$. Ber. N 4,37. Gef. N 4,34.

e) 2,2'-Dihydroxy-3,3'-diisopropyl-6,6'-dimethyldibenzylamin (XV): 6,15 g Thymol und 5,13 g Hexa 2 Stdn. auf 125° erhitzt und wie unter *a)* aufgearbeitet. Aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 100°, Ausb. 68% d. Th.

$C_{22}H_{31}NO_2$. Ber. C 77,38, H 9,37. Gef. C 77,62, H 9,12.

f) 2-Hydroxy-3-isopropyl-6-methylbenzyl-p-toluidid: 1 g XV und 2 g p-Toluidin 2 Stdn. auf 160° erhitzt. Aus Benzin Nadeln vom Schmp. 106°.

$C_{18}H_{23}NO$. Ber. N 5,20. Gef. N 5,35.

g) 2,2'-Dihydroxy-5,5'-dimethyldibenzylamin (IX): 20 g p-Kresol und 2,6 g Hexa 3—4 Stdn. lang auf 105° erhitzt. Aus Xylol Lanzetten, Schmp. 171°.

$C_{16}H_{19}NO_2$. Ber. N 5,45. Gef. N 5,65.

h) 2-Hydroxy-5-methylbenzyl-p-toluidid: 1 g IX wie unter *f)* behandelt. Aus Cyclohexan Nadeln vom Schmp. 106°.

$C_{15}H_{17}NO$. Ber. N 6,16. Gef. N 6,25.

i) 2,2'-Dihydroxy-4,6,4',6'-tetramethyldibenzylamin (XVII): 4 g 2-Hydroxy-4,6-dimethylbenzaldehyd XVIII wurden in 5 ccm Alkohol gelöst und mit einer konz. wässrigen Lösung von 2 g Hydrazinhydrat 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das 2,2'-Dihydroxy-4,6,4',6'-tetramethylbenzaldazin wurde aus wässrigem Alkohol in gelben Kristallen vom Schmp. 232° erhalten.

$C_{18}H_{20}N_2O_2$. Ber. N 9,46. Gef. N 9,53.

Die Reduktion zum Dibenzylamin XVII wurde nach *Curtius* und *Franzen*[5] durchgeführt.

3 g Aldazin mit 20 g Zinkstaub in Anteilen in 200 ccm siedenden Alkohol eingetragen und portionsweise mit 30 ccm Eisessig und 60 ccm Alkohol versetzt. Nadeln aus Alkohol, Schmp. 181°.

$C_{18}H_{23}NO_2$. Ber. C 75,74, H 8,13, N 4,91.
Gef. C 75,40, H 8,23, N 5,11.

---

[5] *Th. Curtius* und *H. Franzen*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 553 (1901).

3 g 3,5-Xylenol mit 1,2 g Hexa 45 Min. bei 110° gehärtet. Nach Versetzen der Schmelze mit heißem Alkohol und 24stdg. Stehen wird abgenutscht und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 181°.

$C_{18}H_{23}NO_2$. Ber. N 4,91. Gef. N 4,82.

j) 2,2'-Dihydroxy-3,6,3',6'-tetramethyldibenzylamin (XIII): 5 g 2,5-Xylenol mit 11 g Hexa 2 Stdn. bei 130° härten: aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 150°, Ausb. 90% d. Th.

$C_{18}H_{23}NO_2$. Ber. N 4,91. Gef. N 4,92.

k) 2,2'-Dihydroxydibenzylamin (XIX): *Duff* und *Furness*[4] erhalten bei Umsetzung von Phenol mit Hexa ein 2,2'-Dihydroxydibenzylamin XIX mit einem Schmp. von 190°—200. Es handelt sich jedoch hier um das Borat des Dihydroxydibenzylamins XIX. Das Verfahren von *Duff* und *Furness*[4] wurde wie folgt modifiziert: 10 g Phenol und 4 g Borsäure werden in 40 ccm siedendem Äthylglycol gelöst, vorsichtig mit 5 g Hexa versetzt und 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Hierauf wird in 150 ccm Wasser gegossen, der Rückstand getrocknet und mit Dioxan angerieben. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Dioxan Schmp. 206—210°. 1 g des borsauren Salzes wird mit 7 ccm Alkohol und 3 ccm HCl 1,19 1 Std. zum Sieden erhitzt, das ausfallende Hydrochlorid von XIX aus Eisessig-Äther 1:1 umkristallisiert und hierauf in wenig Alkohol mit Ammoniak die Base XIX in Freiheit gesetzt. Aus wenig Methanol Nadeln vom Schmp. 161°.

$C_{14}H_{15}NO_2$. Ber. C 73,34, H 6,59. Gef. C 73,20, H 6,73.

2. Azomethine XXVI, XXVII

a) Dehydro-2,2'-dihydroxy-3,5,3',5'-tetramethyldibenzylamin (XXVI): 4,7 g 2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzaldehyd und 6 g 2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzylamin-hydrochlorid wurden mit 2,5 g $NaHCO_3$ in 60 ccm Alkohol 1 Std. zum Sieden erhitzt. Aus Methanol gelbe Nadeln vom Schmp. 149°.

$C_{18}H_{21}NO_2$. Ber. N 4,95. Gef. N 4,96.

b) Spaltung von XXVI mit p-Toluidin: 2 g Azomethin XXVI und 4 g p-Toluidin 4 Stdn. auf 160° erhitzen und mit Wasserdampf destillieren. Der Rückstand wurde mit Wundbezin angerieben, wobei das 2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-p-toluidid XXIX vom Schmp. 92° anfällt. Aus dem Filtrat konnte das N-2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzal-p-toluidin XXVIII isoliert werden; dieses bildet gelbe verwachsene Nadeln, aus wenig Methanol Schmp. 45°.

$C_{16}H_{17}NO$. Ber. N 5,87. Gef. N 5,97.

2 g 2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzaldehyd und 3,7 g p-Toluidin wurden 1 Std. auf 180° erhitzt. Aus Methanol wurde XXVIII erhalten. Schmp. 45°.

$C_{16}H_{17}NO$. Ber. N 5,87. Gef. N 5,83.

c) 2-Hydroxy-4,6-dimethylbenzylaminhydrochlorid: Als Ausgangsmaterial wurde *N-2-Hydroxy-4,6-dimethyl-5-chlor-benzyl-acetamid* dargestellt: 78 g p-Chlor-3,5-xylenol wurden mit Methylolacetamid (45 g Acetamid, 22,5 g Paraform) in 300 ccm mit HCl gesätt. Alkohol 3 Tage stehen gelassen. Nadeln aus verd. Alkohol, Schmp. 175°.

$C_{11}H_{14}ClNO_2$. Ber. N 6,15. Gef. N 6,09.

N-2-Hydroxy-4,6-dimethylbenzyl-acetamid: 4 g Halogenverbindung in 50 ccm Alkohol mit 6 g Raney-Nickel hydrieren. Nadeln aus Benzol, Schmp. 135°.

$C_{11}H_{15}NO_2$. Ber. N 7,25. Gef. N 7,33.

10 g *N-2-Hydroxy-4,6-dimethylbenzyl-acetamid* wurden mit 100 ccm Alkohol und 200 ccm HCl (1,19) 6—8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das *2-Hydroxy-4,6-dimethylbenzylamin-hydrochlorid* kristallisierte aus Eisessig in Spießen. Schmp. ab 160° (unt. Zers.).

$C_9H_{14}ClNO$. Ber. N 7,46. Gef. N 7,25.

d) Dehydro-2,2'-dihydroxy-4,6,4',6'-tetramethyldibenzylamin (XXVII): 3 g 2-Hydroxy-4,6-dimethylbenzylamin-hydrochlorid und 2,5 g 2-Hydroxy-4,6-dimethylbenzaldehyd wurden mit 2 g Bicarbonat in 50 ccm Alkohol 1 Std. zum Sieden erhitzt. Aus Benzol gelbe Nadeln vom Schmp. 203°.

$C_{18}H_{21}NO_2$. Ber. N 4,95. Gef. N 4,82.

Mit Platin läßt sich das Azomethin XXVII zum Dibenzylamin XVII hydrieren. Schmp. 181°.

$C_{18}H_{23}NO_2$. Ber. N 4,91. Gef. N 5,03.

3. Spaltung der Dihydroxydibenzylamine mit m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium

a) 2 g Dibenzylamin I, 6,2 g m-nitrobenzolsulfosaures Na und 3 g NaOH in 10 ccm Wasser 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzen, mit Schwefelsäure ansäuern und mit Wasserdampf destillieren. 1,10 g II, Schmp. 26°. Daneben konnten 0,4 g (= 17% d. Th.) 3,5-Dimethylsalicylsäure vom Schmp. 179° isoliert werden.

$C_9H_{10}O_3$. Ber. C 65,07. H 6,07. Gef. C 65,21, H 6,40.

Der 2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzaldehyd II wurde durch Überführung in das Oxim charakterisiert. Nadeln aus Petroläther, Schmp. 139°.

$C_9H_{11}NO_2$. Ber. N 8,48. Gef. N 8,59.

b) 2 g Dibenzylamin I, 6 g m-nitrobenzolsulfosaures Na in 30 ccm Eisessig 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzen, mit Wasser verdünnen, mit Wasserdampf destillieren: 1,6 g Aldehyd II (76% d. Th.).

c) 2 g Dibenzylamin III wie unter a) umsetzen. 1,2 g 2-Hydroxy-3,5-dichlorbenzaldehyd IV (55% d. Th.), Schmp. 95°.

Oxim: Schmp. 196°.

$C_7H_5Cl_2NO_2$. Ber. N 6,80. Gef. N 6,77.

Aus dem Filtrat nach dem Aldehyd IV wurde noch wenig 3,5-Dichlorsalicylsäure vom Schmp. 224° isoliert.

d) Die Oxydation des Dibenzylamins V in alkalischem Medium ergab 36% Aldehyd VI vom Schmp. 87°; daneben entstand 2-Hydroxy-3,6-dimethyl-5-brom-salicylsäure vom Schmp. 239°.

$C_9H_9BrO_3$. Ber. C 45,02, H 3,71. Gef. C 45,21, H 3,57.

Durch Oxydation in essigsaurer Lösung wie sub b) konnte der Aldehyd VI in 75proz. Ausb. erhalten werden. Schmp. 87°.

$C_9H_9BrO_2$. Ber. C 47,15, H 3,96. Gef. C 46,99, H 4,08.

Oxim: Schmp. 181°.

$C_9H_{10}BrNO_2$. Ber. N 5,73. Gef. N 5,70.

e) Bei der Oxydation von VII im alkal. Medium konnten 27% Aldehyd VIII isoliert werden. In Essigsäure nach b) entstand der 2-Hydroxy-3-isopropyl-5-chlor-6-methylbenzaldehyd VIII in 71proz. Ausb., Schmp. 59°.

Oxim: Schmp. 164°.

$C_{11}H_{14}ClNO_2$. Ber. N 6,15. Gef. N 5,95.

f) Bei der Oxydation des Tris-(4-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-amins XXIV im alkal. Medium bildeten sich 25% 4-Hydroxy-3,5-dimethyl-benzaldehyd XXV vom Schmp. 115°.

Oxim: Schmp. 190°.

$C_9H_{11}NO_2$. Ber. N 8,48. Gef. N 8,47.

Daneben konnte 4,4'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetramethylbenzophenon vom Schmp. 215° isoliert werden.

g) Die Oxydation des Dibenzylamins IX ergab nach a) 33% 2-Hydroxy-5-methylbenzaldehyd X vom Schmp. 56° neben sehr wenig 5-Methyl-salicylsäure. Nach b) wurde kein Aldehyd erhalten.

h) Aus dem Tris-(2-hydroxy-5-*tert.*-butylbenzyl)-amin XXIII wurden nach a) 29% 2-Hydroxy-5-*tert.*-butylbenzaldehyd XII erhalten.

Oxim: Schmp. 113°.

$C_{11}H_{15}NO_2$. Ber. N 7,25. Gef. N 7,12.

Daneben entstand wenig 5-*tert.*-Butylsalicylsäure vom Schmp. 151°.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68,02, H 7,27. Gef. C 68,18, H 7,12.

Die Oxydation nach b) brachte keinen Erfolg.

i) Bei der Oxydation von 2 g Dibenzylamin XIII wurde der Aldehyd XIV nach a) in 10proz. Ausb. erhalten. In Eisessig nach b) entstand kein Aldehyd XIV.

j) Das Dibenzylamin XVII gibt nach a) Spuren Aldehyd XVIII. In Eisessig nach b) entsteht kein Aldehyd XVIII.

k) 7 g Dreikern XXI, 10 g NaOH, 20 g m-nitrobenzolsulfonsaures Na in 50 ccm Wasser nach a) umgesetzt. Bei der Wasserdampfdestillation konnte in der ersten Fraktion der Aldehyd XII und in der zweiten Fraktion der Dialdehyd XXII (Schmp. 106°) erhalten werden. *Oxim* von XII: Schmp. 113°.

l) Oxydation der *Azomethine* XXVI und XXVII

Hier entstanden nach a) die Aldehyde II und XVIII in 60proz. Ausb.

4. Synthese der 3,5-disubstituierten Salicylaldehyde

a) 2-Hydroxy-3,5-dimethylbenzaldehyd II: 5 g 2,4-Xylenol mit 16,5 g Hexamethylentetramin gut verrieben und 3 Stdn. auf 140° erhitzt. Nach Durchreiben mit Wasser wurde in 60 ccm Eisessig mit 15 g m-nitrobenzol-

sulfosaurem Na 2 Stdn. zum Sieden erhitzt und der Aldehyd II nach Verdünnen mit Wasser mit Wasserdampf übergetrieben. 4,1 g (= 65% d. Th.).
Die Oxydation in alkal. Medium gibt 3,5 g Aldehyd II (= 56% d. Th.).

b) 2-Hydroxy-3,5-dichlorbenzaldehyd IV: 5 g 2,4-Dichlorphenol mit 10 g Hexamethylentetramin wie sub a) behandelt. Nach dem Auswaschen mit Wasser mit 8 g NaOH und 15 g m-nitro-benzolsulfosaurem Na in 40 ccm Wasser 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. 3,1 g Aldehyd IV (= 55% d. Th.).

c) 2-Hydroxy-3-isopropyl-5-chlor-6-methylbenzaldehyd VIII: 5 g p-Chlorthymol und 12 g Hexamethylentetramin 3 Stdn. auf 150°; das mit Wasser gereinigte Rohprodukt in 60 ccm Eisessig mit 15 g m-nitrobenzolsulfosaurem Na 2 Stdn. zum Sieden erhitzen. 4,5 g Aldehyd VIII (= 78% d. Th.).

d) 2-Hydroxy-3,6-dimethyl-5-brom-benzaldehyd VI: 5 g p-Brom-2,5-dimethylphenol und 11 g Hexamethylentetramin wie sub a) umsetzen; 4,2 g Aldehyd VI (= 75% d. Th.).

Einwirkung von Kaliumcyanid auf Jodmethylate von Acetylen-Mannich-Basen

2. Mitt. über Acetylenderivate[1]

Von

K. Schlögl und **Kh. Orgler**

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 16. März 1959)

Die Umsetzung von quartären Salzen (Jodmethylaten) des 1-Dimethylamino-heptins-(2) bzw. -octins-(2) (II, III), die aus den entsprechenden Alkinen Hexin-(1) bzw. Heptin-(1) durch eine Mannich-Reaktion glatt zugänglich sind, mit Kaliumcyanid führt nicht unter bloßem Austausch der Trimethylaminogruppe gegen CN zu den erwarteten Acetylennitrilen ($RC{\equiv}CCH_2CN$, VII), sondern unter Isomerisierung und Aufnahme von insgesamt drei CN-Gruppen (nach Verseifung) zur Heptan- (Octan-) tricarbonsäure-(2,3,4) (XX). Die Konstitution dieser Säuren wurde durch Synthese gesichert und einige ihrer Umwandlungen studiert. Das 1-Cyan-octin-(2) (VII) hingegen liefert bei der Behandlung mit Cyanid die Octan-tricarbonsäure-(1,2,3). Der wahrscheinliche Mechanismus dieser Reaktionen wird kurz diskutiert.

Werden tertiäre Amine des allgemeinen Typs $Z{-}CH_2{-}NR_1R_2$ oder quartäre Ammoniumsalze $Z{-}CH_2{-}NR_1R_2R_3X$ mit Verbindungen umgesetzt, die aktivierte CH_3-, CH_2- oder CH-Gruppen besitzen, so erfolgt C-Alkylierung unter Abspaltung des Stickstoffs als NHR_1R_2 bzw. $NR_1R_2R_3$[2].

$$Z{-}CH_2{-}NR_1R_2 + HY \longrightarrow Z{-}CH_2Y + NHR_1R_2$$

$$[Z{-}CH_2{-}\overset{+}{N}R_1R_2R_3]\,X^- + MY \longrightarrow Z{-}CH_2{-}Y + NR_1R_2R_3 + MX$$

Diese Alkylierung folgt einem Eliminierungs-Additionsmechanismus, wenn die Stickstoffbase am β-C-Atom (im Rest Z) noch labilen Wasserstoff besitzt, im anderen Falle ist die Reaktion als Substitutionsvorgang aufzu-

[1] 1. Mitt.: *K. Schlögl*, Mh. Chem. **89**, 377 (1958).

[2] *J. H. Brewster* und *E. L. Eliel*, Org. React. **VII**, 99 (1953).

fassen. Voraussetzung ist jedoch, daß das intermediär auftretende Carbeniumion $Z—CH_2^+$ resonanzstabilisiert ist.

Eine Zusammenfassung über die Arbeiten auf diesem Gebiet gibt *Hellmann*[3].

Stickstoffbasen des oben erwähnten Typs sind besonders leicht durch die Mannich-Reaktion zugänglich.

$$Z—H + CH_2O + NHR_1R_2 \longrightarrow Z—CH_2—NR_1R_2 + H_2O$$

Verbindungen mit endständiger C—C-Dreifachbindung, also Acetylene des Typs R—C≡CH, besitzen ein saures H-Atom und sind ebenfalls der Mannich-Reaktion zugänglich[4, 9]. Dies legte die Möglichkeit nahe, auch mit solchen leicht erhältlichen Acetylen-Mannich-Basen bzw. mit ihren quartären Salzen C-Alkylierungen ausführen zu können, was uns auch im Hinblick auf frühere Arbeiten[1] von Interesse schien.

Dort waren alkinylsubstituierte Formaminomalonester durch Umsetzung der nicht immer leicht erhältlichen Halogenide $RC{\equiv}C{\cdot}CH_2Hal$ mit Na-Formaminomalonester dargestellt worden, und der Ersatz solcher Halogenide durch die quartären Mannich-Basen schien manche Vorteile zu besitzen. Aber auch in anderen Fällen schien sich ein eleganter Weg zur Einführung einer C—C-Dreifachbindung in Verbindungen der verschiedensten Stoffklassen zu bieten, da ja sowohl der Rest Z der Mannich-Base als auch die zu alkylierende Substanz weitgehend variiert werden können.

Wenn auch unter den gewählten Versuchsbedingungen bisher eine solche glatte C-Alkylierung unter Erhalt der Dreifachbindung nicht erreicht werden konnte, ergaben sich doch unerwartete interessante Ergebnisse, über die im folgenden berichtet werden soll.

Als alkylierende Komponenten wählten wir die aus Phenylacetylen, n-Hexin oder n-Heptin einerseits sowie Formaldehyd und Dimethylamin anderseits leicht erhältlichen Mannich-Basen 1-Phenyl-3-dimethylaminopropin-(1) (I)[4], 1-Dimethylamino-heptin-(2) (II)[8] und 1-Dimethylamino-octin-(2) (III)[9] bzw. deren Jodmethylate.

$C_6H_5—C{\equiv}C—CH_2—N(CH_3)_2$ (I)

$C_4H_9—C{\equiv}C—CH_2—N(CH_3)_2$ (II)

$C_5H_{11}—C{\equiv}C—CH_2—N(CH_3)_2$ (III)

[3] *H. Hellmann*, Angew. Chem. **65**, 473 (1953).

[4] *C. Mannich* und *Fu Tsong Chang*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 418 (1933).

[5] *D. D. Coffman*, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1978 (1935).

[6] *E. R. H. Jones*, *I. Marszak* und *H. Bader*, J. Chem. Soc. [London] **1947**, 1578.

[7] *J. D. Rose* und *B. C. L. Weedon*, J. Chem. Soc. [London] **1949**, 782.

[8] *I. Marszak* und *A. Marszak-Fleury*, Bull. soc. chim. France **1950**, 1305.

[9] *I. Marszak* et al., Mém. Services chim. état **36**, 301—308 (1951); Chem. Abstr. **48**, 8725 (1954).

Als Reaktionspartner wurden Na-Malonester, Na-Formaminomalonester und Kaliumcyanid verwendet. Die Umsetzung wurde bei Kaliumcyanid in 70proz. Äthanol, sonst in absol. Alkohol im Stickstoffstrom auf dem siedenden Wasserbad ausgeführt. Der Verlauf der Reaktion konnte dabei durch Auffangen des entwickelten Trimethylamins in vorgelegter Schwefelsäure und Titration nach bestimmten Zeitintervallen verfolgt werden. Beim Malonester war nach 6stdg. Erhitzen keine Base nachzuweisen, mit Formaminomalonester hatten sich nach 24 Stdn. nur ca. 10% der berechneten Menge Trimethylamin entwickelt, worauf die Reaktion zum Stillstand kam, während bei der Umsetzung mit Kaliumcyanid im Verlauf von 24 Stdn. ca. 2.5 Mol Base pro Mol Jodmethylat frei wurden. Auf Grund dieser Ergebnisse wurden nur die Umsetzungen mit CN^- im Detail untersucht. Man sollte ja damit imstande sein, zu Acetylennitrilen ($RC{\equiv}C{-}CH_2{-}CN$) und Alkin-carbonsäuren zu gelangen. Bei einem Blindversuch (Kochen einer wäßrig-alkohol. KCN-Lösung gleicher Konzentration) entstanden ebenfalls deutliche Mengen Ammoniak (ca. 0.5 Mol). Wenn man dies in Korrektur setzt, so betrug die durch die eigentliche Reaktion frei gewordene Basenmenge noch ca. 2 Äquivalente. Dies ließ sich dahingehend deuten, daß das primär entstandene Nitril zur Säure verseift wurde und damit zusätzlich zum Trimethylamin Ammoniak entwickelte.

In einem anderen Versuch wurden die bei der Alkylierung von KCN frei gewordenen Basen durch Auffangen in Salzsäure als Hydrochloride isoliert. Diese konnten mit Chloroform getrennt[10] und über die Pikrate als Ammoniak und Trimethylamin identifiziert werden. Auf Grund dieser Analyse bestanden die oben erwähnten 2 Mol Base zu ca. 40% aus Trimethylamin und zu ca. 60% aus Ammoniak.

Die Alkylierung von CN^- wurde mit den Jodmethylaten der drei erwähnten Mannich-Basen (I, II, III) ausgeführt. In allen Fällen entwickelte sich Trimethylamin und Ammoniak in der Gesamtmenge von ca. 2 Mol, jedoch lieferten bei der Aufarbeitung nur die aliphatischen Alkine (II, III) brauchbare Ausbeuten an destillierbarem Rohprodukt, während bei der aromatischen Mannich-Base (I) weitgehende Verharzung eintrat. Dies war auch dann der Fall, wenn das quartäre Ammoniumsalz erst in der Reaktionslösung (bestehend aus KCN + I in wäßrigem Äthanol) durch Zutropfen von Dimethylsulfat erzeugt wurde.

Das rohe Reaktionsgemisch wurde jeweils in eine saure und eine neutrale Fraktion zerlegt, die sich durch Destillation im Kugelrohr weiter auftrennen und reinigen ließen. Wie erwähnt, war die Ausbeute an destillierbarer Substanz im Falle des Phenylacetylens sehr gering, so daß die weiteren Untersuchungen nur mehr mit den aliphatischen Verbindungen

[10] *H. Franzen* und *A. Schneider*, Biochem. Z. **116**, 195 (1921).

(II, III) erfolgten. Da sich diese bei allen Versuchen völlig analog verhielten, seien die weiteren Ausführungen auf die Produkte beschränkt, die sich vom Dimethylaminooctin (III) ableiten.

Das Rohprodukt aus der Umsetzung dieser Mannich-Base mit Kaliumcyanid ließ sich im wesentlichen in zwei verschiedene Substanzen auftrennen: Eine neutrale, tiefersiedende, leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit und als saure Fraktion ein hochviskoses, farbloses Öl, das erst im Hochvakuum bei 150—160° destillierte.

Die neutrale Substanz, deren Untersuchung noch im Gange ist, stellt mengenmäßig ein Nebenprodukt dar. Sie enthält keinen Stickstoff und keine C≡C- oder C=C-Bindung (IR-Spektrum, Hydrierung mit Pd—C/H_2), nimmt jedoch bei der energischen Hydrierung mit Platinoxyd noch ca. 2 Mol Wasserstoff auf. Es dürfte sich um ein Di-γ-lacton handeln (IR!), das hydrogenolytisch zu einer Dicarbonsäure aufgespalten wird.

Daß die saure, höhersiedende Fraktion nicht die erwartete Octincarbonsäure (IX) sein konnte, ergab sich schon aus ihren Eigenschaften: Sie enthielt 4.5% Stickstoff und nahm auch unter energischen Bedingungen bei der Hydrierung keinen Wasserstoff auf. Es war also bei der Umsetzung die Dreifachbindung abgesättigt worden.

Außerdem wurde die Octin-(2)-carbonsäure-(1) (IX) auf dem skizzierten Weg in Analogie zur Synthese ähnlicher Acetylencarbonsäuren (*Newman* und *Wotiz*[11]) dargestellt: Aus der Grignard-Verbindung des Heptins-(1) (IV) wurde mit Formaldehyd der entsprechende Alkohol (V) erhalten, aus diesem mit Phosphortribromid das Bromid (VI) gewonnen und dieses mit Kupfercyanid zum Nitril (VII) umgesetzt. Das Nitril wurde über den Ester (VIII) verseift und die Octincarbonsäure (IX) durch katalyt. Hydrierung zur Pelargonsäure und als p-Br-Phenacylester vom Schmp. 92° identifiziert.

$$C_5H_{11}—C\equiv C—MgBr \xrightarrow{CH_2O} C_5H_{11}C\equiv C—CH_2OH$$

IV V

$$C_5H_{11}—C\equiv C—CH_2X \longrightarrow C_5H_{11}—C\equiv C—CH_2—CO_2R$$

VI: X = Br VIII: R = CH_3

VII: X = CN IX: R = H

Wertvolle Aufschlüsse über die Natur aller in dieser Arbeit auftretenden Säuren gab die Papierchromatographie.

Entwickelt wurde hierbei absteigend auf Schleicher & Schüll-Papier 2043 a mit einem homogenen Gemisch aus Butanol-Äthanol-konz. wäßr. Ammoniak-Wasser (4:4:3:1 Vol.). Zum Nachweis der Säuren erwies sich auch hier wieder die Fluoreszenzlöschung einer verd. Methylumbelliferonlösung als sehr geeignet[12], wobei die Säuren im UV als dunkle Flecken auf hellblau fluoreszierendem Grund erscheinen.

[11] *M. S. Newman* und *J. H. Wotiz*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1292 (1949).

[12] *A. Siegel* und *K. Schlögl*, Mikrochem. **40**, 383 (1953).

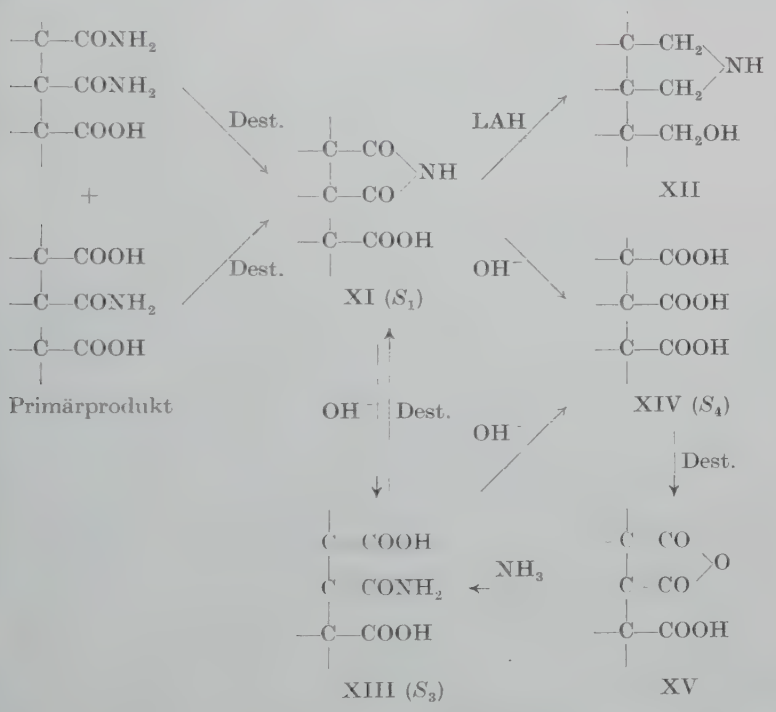
Am Papierchromatogramm zeigte die erwähnte saure Fraktion drei Flecken mit deutlich verschiedenen R_f-Werten. Kurz seien diese drei Säuren im folgenden als S_1 ($R_f = 0{,}62$), S_3 ($R_f = 0{,}40$) und S_4 ($R_f = 0{,}32$) bezeichnet. Nach der Intensität der Flecken zu schließen, enthielt die rohe Säure S_1 als Hauptmenge. Wegen der deutlichen Verschiedenheit der R_f-Werte gelang es glatt, S_1 durch Chromatographie an einer Cellulosesäule mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch wie bei der Papierchromatographie abzutrennen und rein zu gewinnen.

Mit dieser chromatographisch reinen, aber nicht kristallisierten Substanz wurden nun folgende Ergebnisse erhalten: Titration mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein ergab das Äquivalentgewicht 200—210 (sehr unscharfer Umschlag), gegen Thymolphthalein 135 (unscharf). Mit Diazomethan wurde der Methylester dargestellt. Eine Molekulargewichtsbestimmung dieses Esters nach *Rast* lieferte Werte von 230—240. Methoxylbestimmung nach *Zeisel* ergab 13,2% OCH_3, was einem Äquivalentgewicht von 235 entspricht. Mit Hydrazinhydrat wurde aus dem Ester ein festes Hydrazid erhalten, das sich jedoch nicht reinigen ließ, einen unscharfen Schmelzpunkt besaß und für eine Identifizierung wenig geeignet schien.

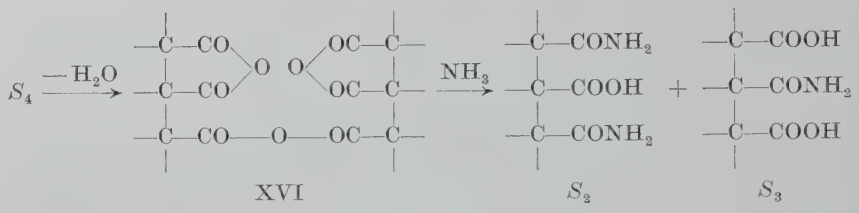
Wenn S_1 mit ca. 3 n Lauge erhitzt wurde, entwickelte sich Ammoniak in einer Menge, die etwa dem vorhandenen N-Gehalt (4,5%) entsprach. Diese Verseifung wurde papierchromatographisch verfolgt und dabei zeigte sich ein allmählicher Übergang von S_1 über S_3 nach S_4, bis nach 40 Stdn. nur mehr reines S_4 vorlag. Im präparativen Maßstab konnte dann auf diese Weise S_4 kristallisiert erhalten werden; Schmp. 181°. Das Äquivalentgewicht (82,5) sowie der Methoxylgehalt (31,9%) eines Methylesters (Diazomethan) zusammen mit dem Molekulargewicht dieses Methylesters (260—270) legten den Schluß nahe, daß es sich bei S_4 um eine Tricarbonsäure handelte. Destillation dieser Säure im Hochvakuum (ebenso wie Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid) führten zu einem cyclischen, fünfgliedrigen Anhydrid (IR!), das im Papierchromatogramm mit S_3 identisch war. Damit mußten sich zumindest zwei der drei Carboxylgruppen an benachbarten C-Atomen befinden, also als substituierte Bernsteinsäure vorliegen.

In S_1, das ja ein sekundäres Umwandlungsprodukt darstellte, da bei der Aufarbeitung das Rohprodukt stets destilliert wurde, lag wahrscheinlich ein cyclisches Imid (Imidomonocarbonsäure XI) vor, das aus dem Primärprodukt, einer Amido-carbonsäure, durch die Destillation entstanden war. Die saure NH-Gruppe des Imids ist für den schleppenden Umschlag bei der Titration verantwortlich. Tatsächlich konnte auch aus S_1 mit Lithiumaluminiumhydrid eine Base (XII) erhalten werden, von der sich zwar kein kristallisiertes Derivat gewinnen ließ, deren Analysendaten aber den Erwartungen entsprachen.

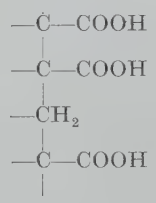
Es schien nun sicher, daß bei der Umsetzung des Jodmethylates der Acetylen-Mannich-Base mit CN neben dem Austausch von $N(CH_3)_3$ gegen CN auch noch Addition von 2 Mol HCN erfolgt war. Das im alkalischen Reaktionsmilieu teilweise verseifte Produkt (Nitrilgruppen zu COOH bzw. zu $CONH_2$) gibt dann bei der Destillation S_1 (XI), die bei weiterer Verseifung über eine Monoamido-dicarbonsäure S_3 (XIII) in die Tricarbonsäure S_4 (XIV) übergeht. Das aus S_4 bei der Destillation gebildete Anhydrid (XV) liefert bei der Chromatographie in dem stark ammoniakalischen Gemisch (unter Öffnung des Anhydridringes zu einem Halbamid) wieder S_3.



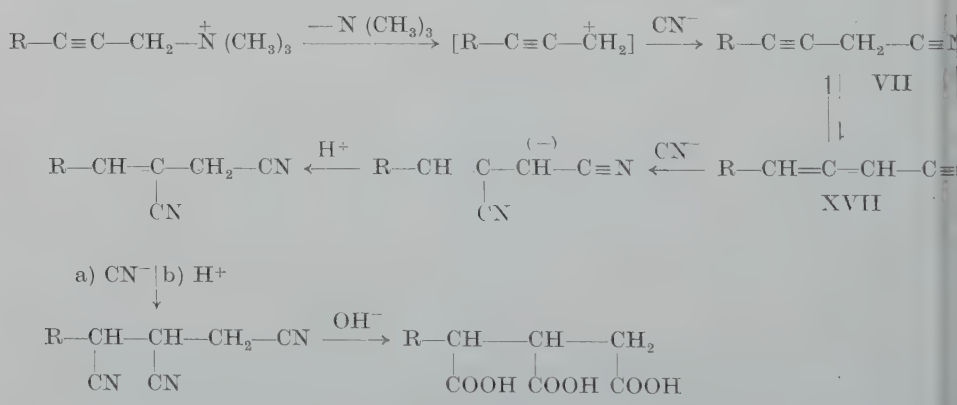
Weitere Beweise für dieses postulierte Schema ergaben sich aus den Tatsachen, daß S_1 beim Erhitzen mit Kaliumcyanidlösung ebenfalls in S_4 überging und es umgekehrt gelang, S_1 aus S_4 durch Überführen ins Anhydrid, Behandeln mit Ammoniak (S_3) und Destillation zu erhalten. Vor der Destillation lag am Chromatogramm noch ein vierter Fleck (S_2, $R_f = 0{,}55$) vor, bei dem es sich vermutlich um die Diamido-monocarbonsäure handelt. Sie könnte aus dem aus S_4 mit Essigsäureanhydrid teilweise inter-intramolekular gebildeten Anhydrid XVI neben S_3 entstanden sein:



Es mußte sich natürlich bei S_4 nicht unbedingt um eine 1,2,3-Tricarbonsäure handeln, sondern es konnte auch eine Kombination einer Bernsteinsäure mit einer Glutarsäure vorliegen, etwa:



Allerdings lag die Vermutung nahe, daß S_4 eine alkylsubstituierte Tricarballylsäure darstellte, die aus dem Jodmethylat der Mannich-Base über das 1-Cyan-octin-(2) (VII) durch zweifache Addition von HCN entstanden war, nachdem sich die Dreifachbindung zum Allen (XVII) isomerisiert hatte:

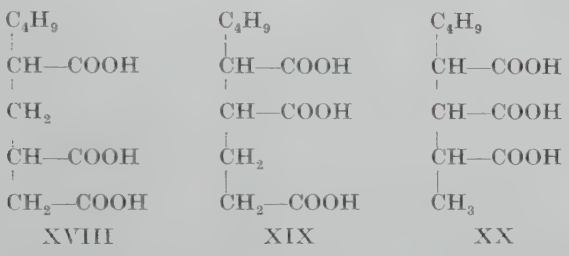


Die Synthese der entsprechenden Octan-tricarbonsäure-(1,2,3) (s. folgende Mitt.[13]) ergab jedoch eines der beiden möglichen Racemate vom Schmp. 149°, das mit S_4 nicht identisch war, obwohl sich die beiden Säuren in ihren Reaktionen stark ähnelten. Auch im R_f-Wert bestand

[13] *K. Schlögl* und *Kh. Orgler*, Mh. Chem. **90**, 321 (1959).

ein deutlicher Unterschied, was die Möglichkeit ausschloß, daß es sich bei den beiden Verbindungen um die zwei möglichen Racemate derselben Verbindung (2 asymmetr. C-Atome bei der Tricarbonsäure) handelte. In allen untersuchten Fällen[13] unterschieden sich nämlich die möglichen Racemate einer Tricarbonsäure im Papierchromatogramm nicht.

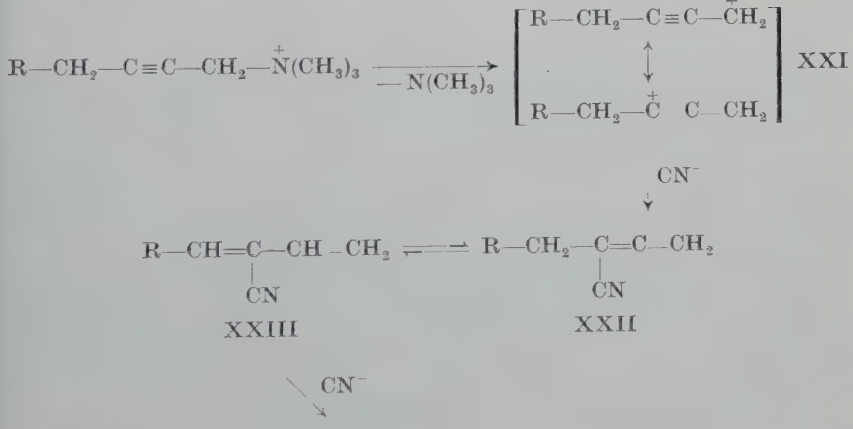
Da nach allen erwähnten Befunden eine Malonsäuregruppierung auszuschließen und eine Bernsteinsäuregruppierung als sicher anzunehmen war, blieben für die Konstitution von S_4 unter der Annahme, daß keine tiefgreifende Isomerisierung eingetreten war, nur noch die drei folgenden Möglichkeiten: Octan-tricarbonsäure-(1.2.4), -(1.3.4), und -(2.3.4) (XVIII bis XX).



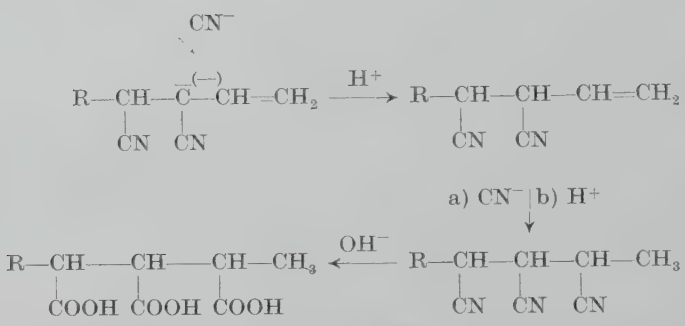
XVIII XIX XX

Diese drei Säuren (sowie die entsprechenden Heptan-tricarbonsäuren) wurden dargestellt (s. folgende Mitt.[13]) und von diesen erwies sich die Octan-tricarbonsäure-(2.3.4) (XX) im Mischschmp. und IR-Spektrum der Trimethylester mit S_4 identisch. Analog war die aus dem 1-Dimethylamino-heptin-(2)-jodmethylat (II) mit Kaliumcyanid erhaltene Tricarbonsäure mit der Heptan-tricarbonsäure-(2,3,4) identisch.

Es scheint für die Bildung dieser Tricarbonsäuren-(2.3.4) der folgende Mechanismus sehr wahrscheinlich:

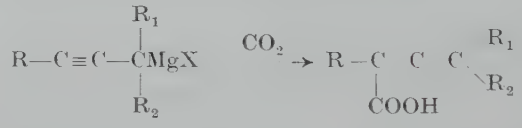


XXIII



Die Grenzstruktur des intermediär zu postulierenden Carbeniumions (XXI)[3], bei der sich die positive Ladung nach Allenisomerisierung am C-Atom 3 befindet, scheint stark bevorzugt zu sein. Dem überwiegenden Angriff des Cyanidions am C-Atom 3 — es konnte in keinem Fall eine Tricarbonsäure-(1,2,3) nachgewiesen werden, wie sie bei primärer Substitution am C-Atom 1 hätte entstehen müssen — könnte vielleicht auch eine S_N2'-Reaktion (S_N2-Reaktion unter Umlagerung) zugrunde liegen. Nach bisherigen Erfahrungen[3] ist allerdings der hier formulierte S_N1-Mechanismus wahrscheinlicher.

Eine ähnliche Isomerisierung wurde von *Wotiz*[14] beobachtet, der bei der Einwirkung von CO_2 auf gewisse Alkinyl-Grignardverbindungen Allen-carbonsäuren mit der Carboxylgruppe am C-Atom 3 erhielt. Infolge des Unterschiedes im Mechanismus der beiden Reaktionen (nucleophile Substitution gegenüber elektrophilem Angriff bei der Grignardreaktion) ist diese Ähnlichkeit allerdings nur formal.



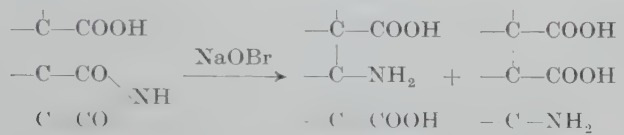
Das ursprünglich erwartete Nitril (VII, S. 309) hingegen, bei dem die primäre CN-Gruppe am C-Atom 1 fixiert und somit die weitere Addition der CN-Gruppen festgelegt ist, lieferte tatsächlich bei der Umsetzung mit Kaliumcyanid unter den üblichen Versuchsbedingungen die Octan-tricarbonsäure-(1,2,3). Für diese Reaktion dürfte der auf Seite 312 diskutierte Mechanismus gelten.

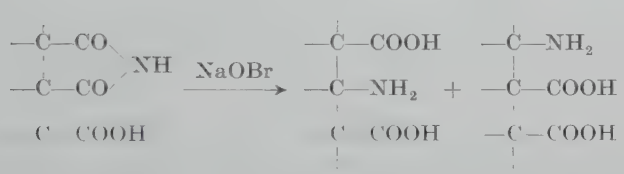
Das intermediär entstandene Allen-nitril (XXII) (CN an C_3) würde bei sofortiger weiterer HCN-Addition ebenfalls die Tricarbonsäure-(1,2,3) liefern. Nach den erhaltenen Versuchsergebnissen ist aber rasche Tautomerisierung zum (konjugierten) Dien-nitril (XXIII) anzunehmen,

[14] *J. H. Wotiz*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1639 (1950).

von dem aus sich die Bildung der Tricarbonsäure-(2,3,4) zwangsläufig ergibt.

Für die Konstitution der primär nach der Kaliumcyanideinwirkung auf die Jodmethylate isolierten Säure S_1 gilt weiterhin das oben Gesagte (Schema S. 311). Es kommt hier allerdings zur optischen Isomerie (vier mögliche Racemate) auch noch die Stellungsisomerie des Imidringes. Zur Klärung dieser Frage wurde der Abbau nach *Hofmann*[15] herangezogen, der zu einer Monoaminodicarbonsäure führen mußte. Da in einem Papierchromatogramm des Reaktionsproduktes drei Aminosäuren zu erkennen waren, scheint es sich bei S_1 um das Gemisch der beiden möglichen stellungsisomeren Säuren zu handeln.





Das dürfte hinreichend erklären, warum S_1 nicht kristallisiert zu erhalten war. Bei S_4 hingegen, wo nur optische Isomerie auftritt, konnten wir ein Racemat schmelzpunktsrein isolieren; es bleibt dabei die Frage offen, ob bei der Reaktion überhaupt alle vier möglichen Racemate entstanden sind.

Der vorgeschlagene Mechanismus erklärt auch die wesentlich schlechteren Ausbeuten im Falle des Phenylacetylenderivates (I). Hier steht ja nach Angriff des CN-Ions am C-Atom 3 kein aliphatisches C-Atom 4 mehr zur Verfügung und die Bildung einer Tricarbonsäure-(2,3,4) ist somit ausgeschlossen. Damit nimmt die Reaktion keinen eindeutigen Verlauf und es tritt starke Verharzung ein.

Die beschriebene Reaktion scheint nicht zuletzt wegen des relativ geringen experimentellen Aufwandes und der leichten Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien (Acetylen-Mannich-Basen) eine bequeme Möglichkeit zu bieten, zu verschiedenen Tricarbonsäuren-(2,3,4) zu gelangen, da ja der Rest R im ursprünglichen Alkin RC≡CH verschiedenen Variationen zugänglich ist.

[15] *F. H. Holm*, Arch. Pharm. **242**, 597 (1904).

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Doz. Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt. Die Aufnahme der IR-Spektren verdanken wir Herrn Dr. *J. Derkosch*.

Einer von uns (K. S.) dankt der Österr. Akademie der Wissenschaften bestens für eine Subvention aus den Mitteln der mathem.-naturwiss. Klasse.

Experimenteller Teil

1-Dimethylamino-octin-(2) (III)[9]:

9,6 g n-Heptin-(1) (0,1 Mol; dargestellt nach *Campbell*[16]), 3,0 g Paraformaldehyd (0,1 Mol), 4,5 g (0,1 Mol) Dimethylamin (als 30proz. Lösung in absol. Dioxan) und als Katalysator 0,1 g Kupfer(II)-acetat wurden mit insgesamt 30 ml Dioxan im Bombenrohr 24 Stdn. auf 100° erhitzt. Das rohe Reaktionsgemisch wurde angesäuert und zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Aus der wäßrigen Phase konnte durch Behandeln mit Alkali und erschöpfende Extraktion mit Äther die freie Base gewonnen werden. Die Ausbeute betrug 11,5 g (75% d. Th.); $Sdp._{38}$ 104° (Lit.[9] $Sdp._{16}$ 89°).

Jodmethylat: Zu 3,1 g (0,02 Mol) obiger Base, in 10 ml Aceton gelöst, wurden 4 g Methyljodid gegeben; es trat Erwärmung ein. Nach dem Abkühlen konnte das Jodmethylat durch Zugabe von Äther ausgefällt werden. Rohausbeute: 5,8 g (98% d. Th.). Nach einmaligem Umlösen aus Aceton-Äther blieb der Schmp.[17] konstant bei 114°.

$C_{11}H_{22}JN$. Ber. J 42,99. Gef. J 43,15.

Analog wurden die Mannich-Basen (I) und (II) dargestellt; sie hatten die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften[4,8].

Umsetzung von 1-Dimethylamino-octin-(2)-jodmethylat mit Kaliumcyanid:

8,85 g (0,03 Mol) 1-Dimethylamino-octin-(2)-jodmethylat und 7,8 g (0,12 Mol) Kaliumcyanid wurden in 50 ml 70proz. Äthanol gelöst und unter Durchleiten eines Stickstoffstromes 24 Stdn. am siedenden Wasserbad erhitzt. Die dabei entwickelten Basen wurden, wie erwähnt (S. 308), durch Titration bestimmt bzw. als Hydrochloride isoliert und getrennt. Das rohe Reaktionsprodukt stellte eine tiefbraun gefärbte Lösung dar. Der Alkohol wurde anfänglich über eine Kolonne abdestilliert (Cyan-alkin!); als die Natur der gebildeten Substanzen aber weitgehend bekannt war, konnte er im Vak. abgedampft werden. Der Rückstand war stark alkalisch und lieferte durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther 0,44 g eines neutralen, dünnflüssigen Öles. Nach dem Ansäuern der Reaktionslösung konnten durch erschöpfende Ätherextraktion insgesamt 5,30 g saure Substanz gewonnen werden. Diese ergab bei der Destillation im Kugelrohr zwei Fraktionen mit deutlich verschiedenem Siedepunkt: 0,75 g destillierten im Hochvak. (0,003 mm) bei 60–70° Luftbadtemp., während 3,40 g erst bei 150–160° übergingen. Der tiefer siedende Anteil erwies sich später als mit der oben erwähnten neutralen Fraktion iden-

[16] *K. N. Campbell* und *B. K. Campbell*, Organ. Synth. **30**, 15 (1950).

[17] Alle Schmelzpunkte dieser Arbeit wurden im Schmelzpunktsapparat nach *Kofler* bestimmt.

tisch. Die Ausbeute an roher Imidomonocarbonsäure S_1, bezogen auf das Jodmethylat, betrug ca. 50%.

Völlig analog verlief die Umsetzung mit dem Jodmethylat der Mannich-Base (II): 28,1 g Jodmethylat (II) ergaben 9,5 g Säure: Sdp. 145 bis 160°/0,003 Torr (Luftbad, Kugelrohr) und 2,4 g neutrale Fraktion: Sdp. 60—65°/0,003 Torr.

Octin-(2)-ol-(1) (V):

Zu einer Lösung von 0,21 Mol Äthylmagnesiumbromid (bereitet aus 5,10 g Mg und 23,0 g Äthylbromid) in 50 ml absol. Äther wurden im Verlaufe einer halben Stunde 19,2 g (0,2 Mol) Heptin-(1), gelöst in 50 ml absol. Äther, zugetropft. Anschließend wurde noch 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Durch ein U-förmig gebogenes Rohr wurden sodann ca. 12 g (0,4 Mol) Formaldehyd in die eisgekühlte Reaktionslösung eingeleitet. Der Formaldehyd ließ sich durch Erhitzen von Paraformaldehyd in einem kleinen Kölbchen auf ca. 200° gewinnen. Das Einleitungsrohr soll möglichst kurz und weit sein, um ein Polymerisieren des Aldehyds zu vermeiden. Es wurde noch 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und das Reaktionsprodukt sodann mit 200 ml eiskalter, 20proz. Schwefelsäure zersetzt. Nach Abtrennung der Ätherschicht wurde die saure Lösung mit Natriumcarbonat gesättigt und dreimal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge lieferten nach Waschen mit Sodalösung, Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels 18,4 g (74% d. Th.) Octin-(2)-ol-(1) vom $Sdp._{24}$ 103—106°.

$C_8H_{14}O$. Ber. C 76,14, H 11,18. Gef. C 76,01, H 11,25.

1-Brom-octin-(2) (VI):

Zu 17,6 g (0,14 Mol) Octin-(2)-ol-(1) und 1 ml Pyridin, in 120 ml absol. Äther gelöst, wurden unter Rühren 4,9 ml Phosphortribromid (0,05 Mol) zugetropft. Es wurde 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und das Reaktionsprodukt sodann auf Eis gegossen. Die Ätherschicht wurde abgetrennt, je einmal mit Sodalösung und gesätt. Natriumchloridlösung gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und destilliert. 16,4 g 1-Brom-octin-(2) (63% d. Th.): $Sdp._{10}$ 87—90°.

$C_8H_{13}Br$. Ber. 42,26. Gef. Br 41,95.

1-Cyan-octin-(2) (VII):

15,1 g (0,08 Mol) Bromid (VI), 8,8 g Kupfer-(I)-cyanid und 10 ml Xylol wurden unter Rühren in einem Ölbad zuerst auf 160° erhitzt und dann während 1 Stde. auf 145° gehalten. Das Kupferbromid wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und das Filtrat über eine Widmer-Kolonne bei 10 Torr fraktioniert. Hierbei wurden 1,80 g Bromid (VI) vom Sdp. 87—90° zurückerhalten, zwischen 90 und 98° gingen 6,00 g Gemisch Bromid-Nitril über und von 98° 100° destillierten 3,45 g (32%) reines Nitril. Auf eine weitere Auftrennung der mittleren Fraktion wurde verzichtet. Bei größeren Ansätzen ließe sich durch bessere Fraktionierung die Ausbeute entsprechend verbessern.

$C_9H_{13}N$. Ber. N 10,36. Gef. N 10,50.

Octin-(2)-carbonsäure-(1) (IX):

Eine Lösung von 1,0 g Nitril (VII) in wenig 90proz. Methanol wurde während ¼ Stde. mit HCl-Gas gesättigt. Das Ammonchlorid wurde abfiltriert

und das Filtrat eingeengt. Der rohe Ester wurde hierauf mit alkohol. Kalilauge verseift und lieferte 0,8 g Octin-(2)-carbonsäure-(1) (70% d. Th.), die im Kugelrohr bei 130—140° (Luftbadtemperatur) und 10 Torr destillierte. $R_f = 0{,}74$ (Bedingungen siehe S. 309).

p-Brom-phenacylester: Auf die übliche Weise aus dem Na-Salz der Säure (IX) und p-Brom-phenacylbromid dargestellt. Farblose Blättchen aus Alkohol vom Schmp. 92°.

$C_{17}H_{19}BrO_3$. Ber. Br 22,75. Gef. Br 22,94.

Hydrierung zur Pelargonsäure: 235 mg (1,53 mMol) Octin-(2)-carbonsäure-(1) wurden in alkohol. Lösung mit Palladium-Tierkohle als Katalysator hydriert; H_2-Aufnahme: Ber. 68,6 ml. Gef. 67,2 ml.

Die durch die Hydrierung gewonnene, gesättigte Carbonsäure war im Papierchromatogramm mit Pelargonsäure identisch. $R_f = 0{,}77$ (S. 309).

Reindarstellung von S_1:

2,20 g rohes Säuregemisch (S_1 und S_4) wurden an einer Cellulosesäule (Schleicher & Schüll Nr. 123) von 1,5 cm Durchmesser und 120 cm Länge mit dem auf S. 309 erwähnten Lösungsmittelgemisch verteilt. Es wurden durchlaufende Fraktionen von je 2 ml aufgefangen und diese papierchromatographisch auf ihre Reinheit geprüft. Die Fraktionen 1—12 konnten vereinigt werden und lieferten insgesamt 630 mg reines S_1. Der Rest (1,40 g) fiel wieder als Gemisch $S_1 + S_4$ an. Die Aufarbeitung der aus der Säule erhaltenen Fraktionen erfolgte durch Ansäuern und Ausäthern, da bei direkter Destillation ein teilweiser Übergang von S_1 in S_3 festzustellen war (vgl. Schema S. 311).

Zur präparativen Darstellung der reinen Imidocarbonsäure S_1 ist der weiter unten beschriebene Weg über das Anhydrid der Tricarbonsäure S_4 geeigneter. S_1 stellt ein farbloses Öl vom Sdp. 150—160°/0,003 Torr (Luftbad, Kugelrohr) dar.

Äqu.-Gew. (0,1 n Natronlauge, Phenolphthalein): 200—210 (ber. 227).
Äqu.-Gew. (0,1 n Natronlauge, Thymolphthalein): 135 (für quant. Erfassung der NH-Gruppe ber. 113,5).

Methylester von S_1: Mit Diazomethan in Äther aus S_1 in üblicher Weise gewonnen. Farbloses Öl, Sdp. 110—120°/0,003 Torr (Luftbad, Kugelrohr).

$C_{12}H_{19}NO_4$. Ber. OCH_3 12,9, Mol.-Gew. 241.
Gef. OCH_3 13,2, Mol.-Gew. 235 (*Rast*)

Verseifung von S_1 zu S_4:

2,20 g rohe (mit S_4 verunreinigte) Säure S_1 wurden mit 20 ml 3 n Natronlauge 40 Stdn. am siedenden Wasserbad erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurden Proben entnommen und papierchromatographisch untersucht. Dabei war ein allmählicher Übergang von S_1 über S_3 nach S_4 festzustellen. Ansäuern und Ausäthern der Lösung lieferte 2,30 g (97% d. Th.) chromatographisch reine Tricarbonsäure S_4. Aus Wasser konnten 0,5 g Kristalle erhalten werden, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus Wasser den konstanten Schmp. 181° zeigten. Der Mischschmp. mit einer auf anderem Wege[13] erhaltenen Octan-tricarbonsäure-(2,3,4) gab keine Depression. R_f-Wert (S. 309) = 0,32.

$C_{11}H_{18}O_6$. Ber. C 53,65, H 7,37. Äqu.-Gew. 82,1.
Gef. C 53,71, H 7,42. Äqu.-Gew. 82,5.
(0,1 n Natronlauge, Phenolphthalein)

Der Trimethylester von S_4 wurde in üblicher Weise mit Diazomethan in Äther dargestellt. Farbloses Öl, Sdp. 110–120°/0,003 Torr (Luftbad, Kugelrohr).

$C_{14}H_{24}O_6$ (288). Ber. OCH_3 32,3. Gef. OCH_3 31,9. Mol.-Gew. 263 *(Rast)*

Anhydrid (XV): Durch Destillation von S_4 im Kugelrohr bei 0,003 mm Druck erhalten. IR-Spektrum: Banden bei 1856, 1785 und 1229 cm^{-1} (fünfgliedriges, cyclisches Anhydrid.)

Das aus der Umsetzung des Jodmethylates der Mannich-Base (II) mit Kaliumcyanid erhaltene rohe Säuregemisch lieferte nach Verseifen mit 3 n Natronlauge analog die

Heptan-tricarbonsäure-(2,3,4):

Kristalle (aus Wasser) vom Schmp. 193°. R_f-Wert (S. 309) = 0,29.

$C_{10}H_{16}O_6$. Ber. C 51,72, H 6,94. Äqu.-Gew. 77,4.
Gef. C 51,41, H 7,00. Äqu.-Gew. 77,8.

Reduktion von S_1 mit $LiAlH_4$:

Zu einer Lösung von 340 mg (9 mMol) $LiAlH_4$ in 20 ml absol. Tetrahydrofuran wurden 420 mg (1,85 mMol) S_1 (S. 318), in 15 ml Tetrahydrofuran allmählich zugetropft. Das Gemisch wurde 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und sodann das überschüssige $LiAlH_4$ mit wenig Wasser zersetzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Äther ausgezogen und dieser Extrakt zweimal mit verd. HCl ausgeschüttelt. Aus der salzsauren Fraktion konnten die basischen Bestandteile mit Alkali in Freiheit gesetzt und durch Ausäthern gewonnen werden. Dabei wurden 170 mg (46% d. Th.) eines farblosen Öles erhalten, das im Kugelrohr bei 120–130° Luftbadtemperatur und 0,003 Torr überdestillierte.

$C_{11}H_{23}NO$. Ber. N 7,64. Gef. N 7,46.

Darstellung von S_1 aus S_4:

a) Mit Thionylchlorid: 100 mg reine Tricarbonsäure S_4 wurden 1 Stde. mit 2 ml $SOCl_2$ am siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids wurde der Rückstand mit konz. wäßr. Ammoniak behandelt. Das entstandene Amid lieferte bei der Destillation im Kugelrohr 90 mg reine Imidocarbonsäure S_1 vom Sdp. 150 bis 160°/0,003 Torr.

b) Mit Essigsäureanhydrid: 100 mg S_4 wurden 2 Stdn. mit 2 ml Essigsäureanhydrid unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Acetanhydrids waren vom Rückstand nur mehr ca. 50 mg im Hochvak. unter 200° destillierbar (intramolekular gebildetes Anhydrid) (Schema S. 312). Das gesamte Anhydrid wurde mit konz. wäßr. Ammoniak behandelt, nach 1 Stde. angesäuert und ausgeäthert. Destillation im Hochvak. (0,003 Torr) lieferte 80 mg mit S_3 verunreinigte Imidocarbonsäure S_1.

Octan-tricarbonsäure-(1,2,3) aus 1-Cyan-octin-(2):

1,0 g 1-Cyan-octin-(2) wurde mit 2,0 g Kaliumcyanid in 10 ml 70proz. Alkohol 24 Stdn. am siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abdampfen des Äthanols wurde der Rückstand, wie oben (S. 316) beschrieben, in eine neutrale und eine saure Fraktion aufgetrennt. Die Destillation im Kugelrohr bei 0,003 Torr ergab von 60–70° Luftbadtemperatur 250 mg eines neutralen, farblosen Öles, während die saure Fraktion (90 mg) erst bei 150–160° über-

ging. Aus dieser konnten mit Wasser 10 mg Kristalle vom Schmp. 147—149° erhalten werden, die im Papierchromatogramm und durch Mischschmelzpunkt als Octan-tricarbonsäure-(1,2,3)[13] identifiziert wurden.

Hofmannscher Abbau von S_1:

Zu einer eisgekühlten Lösung von 3.2 g Brom in 80 ml 10proz. Kalilauge wurden 0,8 g S_1 gegeben. Nachdem alles gelöst war, wurde die Temperatur auf 50° gesteigert, während 1 Stde. bei 50° und weitere 2 Stdn. bei 60° gehalten. Nach dem Ansäuern wurde die Lösung zur Trockene gedampft. Der Salzrückstand lieferte beim Auskochen mit absol. Äthanol 0,9 g rohes Aminosäure-hydrochlorid. Dieses wurde in 30 ml absol. Äthanol gelöst und unter Durchleiten eines HCl-Stromes 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in basische und neutrale Teile getrennt und diese durch Destillation im Kugelrohr gereinigt. 300 mg Neutralfraktion destillierten bei ca. 120° Luftbadtemperatur und 0,003 Torr (vermutlich Methylester von nichtumgesetzter S_1), während 150 mg eines basischen, farblosen Öles bei ca. 100°/0,003 Torr übergingen: es handelte sich um den erwarteten

Monoaminodicarbonsäureester: (Gemisch, s. Schema S. 315)

$C_{14}H_{27}NO_4$. Ber. N 5,12. Gef. N 5,04.

Ein Teil dieses Esters wurde mit alkohol. Kalilauge verseift und die dadurch erhaltene Monoaminodicarbonsäure auf Schleicher & Schüll Nr. 2043a mit dem auf S. 309 beschriebenen Lösungsmittelgemisch chromatographiert. Beim Anfärben mit Ninhydrin zeigten sich drei Flecken mit den R_f-Werten 0,41, 0.68 und 0,84.

Synthese einiger isomerer Heptan- und Octan-tricarbonsäuren

Von

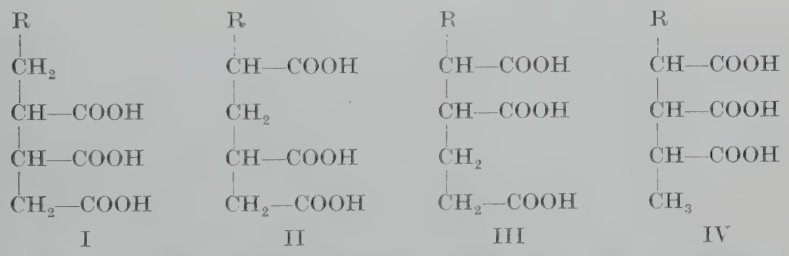
K. Schlögl und **Kh. Orgler**

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 16. März 1959)

Es wird die Darstellung von je vier isomeren Heptan- und Octan-tricarbonsäuren (I—IV, R = n-Propyl bzw. n-Butyl) beschrieben, bei denen die drei Carboxylgruppen an den ersten vier C-Atomen der n-Heptan- bzw. n-Octankette so verteilt sind, daß alle möglichen Kombinationen von substituierten Bernstein- und Glutarsäuren entstehen. Zur Synthese wurden die Michael-Reaktion und entsprechend modifizierte Malon- und Cyanessigestersynthesen herangezogen. In zwei Fällen konnten zwei, sonst immer nur eines der zwei (I—III) bzw. vier (IV) möglichen Racemate kristallisiert erhalten werden.

Im Zuge einer anderen Arbeit (s. vorangehende Mitt.)[1] benötigten wir für Vergleichszwecke verschiedene isomere Tricarbonsäuren, nämlich die Heptantricarbonsäuren-(1.2.3), -(1.2.4), -(1.3.4) und -(2.3.4) (I—IV, R = n-Propyl) sowie die entsprechenden Octan-tricarbonsäuren (I—IV, R = n-Butyl).

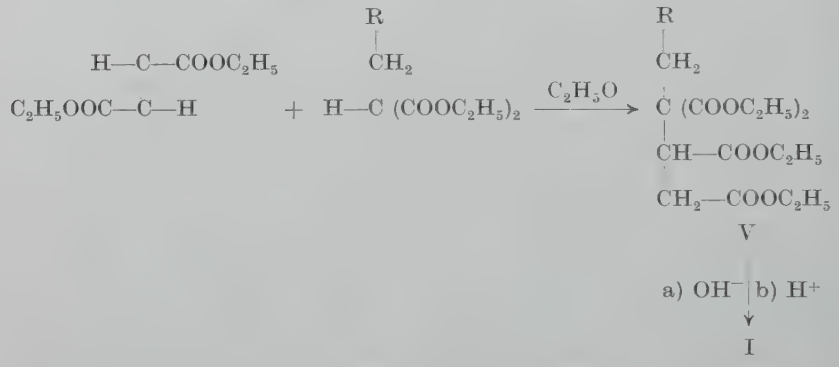


Während in der vorigen Mitteilung etwas näher auf die Reaktionen einiger dieser Säuren eingegangen wurde, die bei der Einwirkung von

[1] *K. Schlögl* und *Kh. Orgler*, Mh. Chem. **90**, 306 (1959).

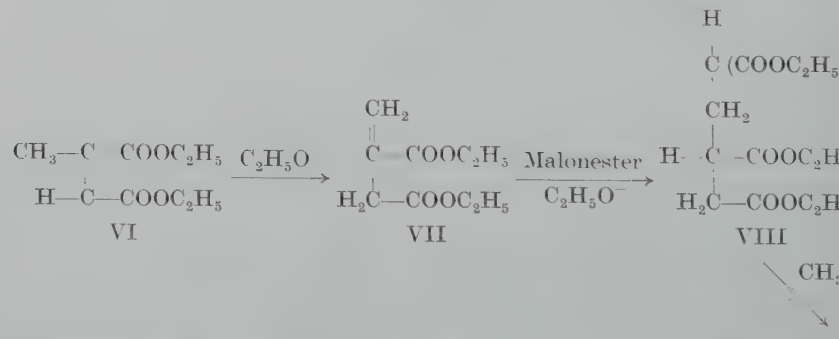
Kaliumcyanid auf Jodmethylate von Acetylen-Mannich-Basen entstehen, soll im folgenden ihre Synthese auf „klassischem Weg" kurz beschrieben werden.

ad I: Tricarballylsäuren, die in 1-Stellung durch Methyl, Äthyl oder Propyl substituiert sind (I, R = H, Methyl bzw. Äthyl), wurden bereits von *Auwers*[2] und *Michael*[3] beschrieben. In Analogie dazu konnten die Säuren I durch Michael-Addition von n-Butyl- bzw. n-Amylmalonester an Fumarsäureester und anschließende Verseifung und Decarboxylierung des Tetracarbonsäureesters (V) erhalten werden:



ad II: Die Synthese der Tricarbonsäuren (II) wurde zuerst in Anlehnung an Arbeiten von *Hope*[4] ebenfalls über eine Michael-Addition versucht.

Hope hatte durch Umsetzung von Citraconsäureester (VI) mit Malonester zum Butantetracarbonsäureester (VIII) und anschließende Alkylierung mit Methyljodid einen Pentantetracarbonsäureester-(1,2,4,4) (IX) erhalten und vermutet, daß als Zwischenprodukt hierbei Itaconsäureester (VII) auftrat.

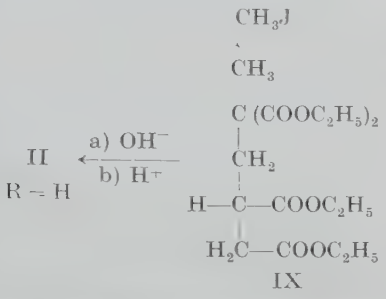


[2] *K. Auwers, E. Köbner* und *F. v. Meyenburg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 2887 (1891).

[3] *A. Michael*, ebenda **33**, 3731 (1900).

[4] *E. Hope*, J. Chem. Soc. [London] **101**, 892 (1912).

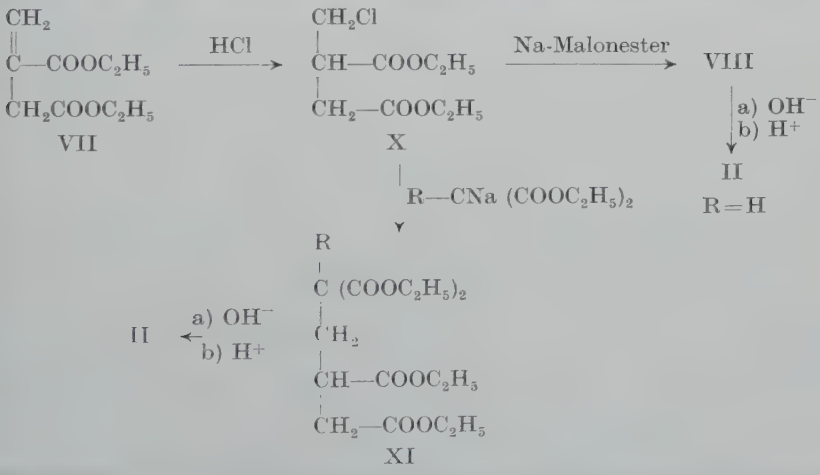
VIII



Der Autor berichtet überdies, daß diese Synthese keineswegs nur in dieser einen Richtung verläuft: nach Verseifen und Decarboxylieren des Esters (IX) konnte er jedoch die Tricarbonsäure II (R = H) durch Kristallisation rein erhalten.

Auch *Ingold*[5], der diese Reaktion zum Studium der 3-C-Tautomerie verfolgte, isolierte eine Reihe von Nebenprodukten. Einen reinen Butantetracarbonsäureester-(1,2,4,4) (VIII) erhielt er durch Addition von Na-Malonester an Itaconsäureester in absol. Äther.

Da die Reaktion von n-Propyl- bzw. n-Butylmalonester mit Itaconsäureester in Äther nur sehr langsam verlief, in Äthanol oder Toluol jedoch zu keinen eindeutigen Ergebnissen führte, wählten wir zur Synthese von II einen anderen Weg: An den Itaconsäureester (VII) wurde zuerst HCl addiert[6] und dieser Chlormethylbernsteinsäureester (X) mit Na-Propyl- bzw. -Butylmalonester umgesetzt. Bei Verwendung von Äthanol als Lösungsmittel war jedoch HCl-Abspaltung gegenüber der



[5] *C. K. Ingold, C. W. Shoppee* und *J. F. Thorpe*, J. Chem. Soc. [London] **1926**, 1477.

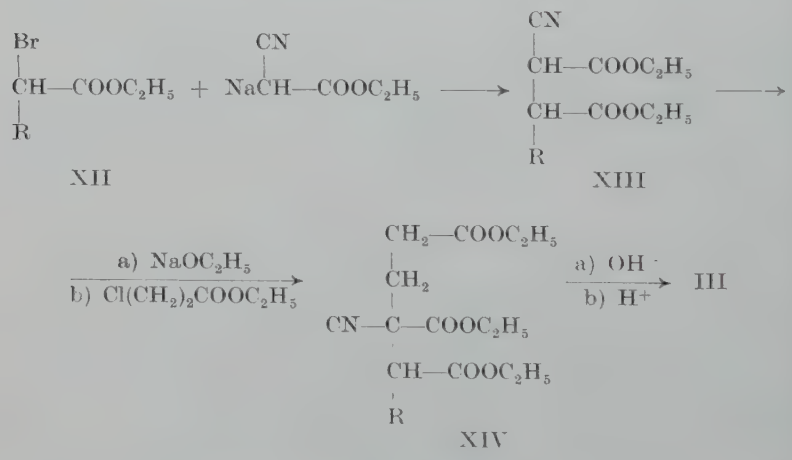
[6] *R. Anschütz* und *F. Reuter*, Liebigs Ann. Chem. **254**, 129 (1889).

Umsetzung (also Eliminierung gegenüber S_N2-Reaktion) stark bevorzugt und es wurden Itaconester und Alkylmalonester zurückerhalten. Erst in Toluol als unpolarem Lösungsmittel gelang es, die Umsetzung in die gewünschte Richtung zu lenken. Dazu wurde das Na-Salz des Alkylmalonesters durch Einwirkung von Natriumsand in Toluol hergestellt, worin es gut löslich war. Aus dem Tetracarbonsäureester (XI) konnte schließlich die Tricarbonsäure II durch Verseifen und Decarboxylieren erhalten werden.

Zum Beweis für den angenommenen Reaktionsverlauf wurde der Chlormethylester (X) auch mit unsubstituiertem Malonester umgesetzt; dabei erhielten wir über den Tetracarbonsäureester (VIII) die bereits von *Leuchs*[7] beschriebene Butantricarbonsäure-(1.2.4) (II, R = H) vom Schmp. 122°.

ad III: Die beiden Tricarbonsäuren-(1,3,4) (III, R = n-Propyl bzw. n-Butyl) konnten durch eine eindeutige Cyanessigestersynthese erhalten werden. Dazu wurde der α-Brom-n-valerian- bzw. -n-capronester (XII, R = n-Propyl bzw. n-Butyl) mit Na-Cyanessigester umgesetzt und die erhaltenen α-Alkyl-β-cyanbernsteinsäureester (XIII) wurden anschließend als Na-Salze mit β-Chlorpropionsäureester zur Reaktion gebracht. Aus den so gewonnenen Estern (XIV) ließen sich die gewünschten Säuren (III) wieder durch Verseifen und Decarboxylieren darstellen.

Küster[8] hatte auf dem entsprechenden Weg erstmals die Pentantricarbonsäure-(1,3,4) (III, R = Methyl) erhalten.



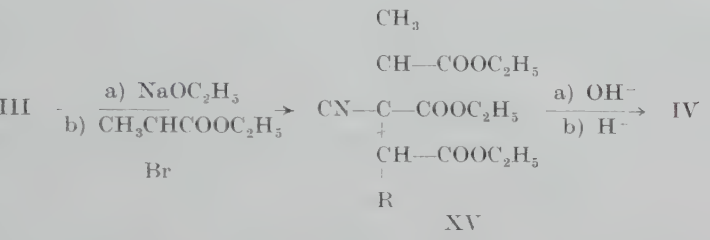
XII XIII XIV

ad IV: Zur Synthese der beiden Tricarbonsäuren-(2,3,4) (IV, R = n-Propyl bzw. n-Butyl) versuchten wir zuerst, α-Brom-valerian- bzw. -capronsäure-

[7] *H. Leuchs* und *E. Möbis*, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 1228 (1909).
[8] *W. Küster*, Z. Physiol. Chem. **130**, 1 (1923).

ester (XII) mit dem Na-Derivat des Propan-tricarbonsäureesters-(1,1,2) (aus Malonester und α-Brom-propionester) zu kondensieren; sowohl in Alkohol wie auch in Toluol trat jedoch nur HBr-Eliminierung unter Bildung des α,β-ungesättigten Esters ein.

Die Synthese gelang erst, als der schon oben erwähnte α-Alkyl-β-cyan-bernsteinsäureester (XIII) mit α-Brompropionsäureester umgesetzt wurde. Die Tricarbonsäure (IV) erhielt man wieder durch Verseifen und Decarboxylieren des Esters (XV).



Die Tatsache, daß im ersten Falle nur HBr-Abspaltung eintrat, während man im zweiten Fall (wenn auch nur in 50proz. Ausbeute) Umsetzung erzielen konnte, dürfte sterische Gründe haben; einerseits hindert nämlich (wie sich an Modellen zeigen läßt) die CN-Gruppe den Zutritt eines Substituenten zum α-C-Atom in XIII weit weniger als die viel mehr raumfüllende $COOC_2H_5$-Gruppe und anderseits ist auch der Reaktionspartner, also der α-Halogen-ester, im zweiten Fall weniger sterisch gehindert als im ersten Fall (Methyl gegenüber Propyl oder Butyl). Der Übergangszustand der S_N2-Reaktion ist also im zweiten Fall sterisch wesentlich mehr begünstigt (größere Aktivierungsentropie und damit größere Reaktionsgeschwindigkeit[9]).

Die Säuren I, II und III weisen je zwei asymmetrische C-Atome auf, während die beiden Tricarbonsäuren-(2,3,4) deren drei besitzen. Bei den Synthesen waren dementsprechend bei I—III je zwei, bei IV aber vier Racemate zu erwarten. Es gelang jedoch nur in zwei Fällen, nämlich bei II (R = Propyl) und IV (R = Butyl), zwei Racemate (vermutlich infolge zufällig günstiger Lage der Löslichkeitseigenschaften) zu isolieren. In allen anderen Fällen wurde jeweils nur eines der möglichen Racemate kristallisiert erhalten (dessen Trennung in optische Antipoden nicht versucht wurde). Daher betrugen die Ausbeuten an reinen, kristallisierten Säuren auch nur optimal bis gegen 50% bzw. 25% d. Th. (ber. auf die Ester).

In allen Fällen, wo zwei Racemate rein isoliert werden konnten, aber auch dort, wo sich die anderen möglichen Racemate in den Mutter-

[9] S. z. B.: *J. Hine*, Physic. Org. Chem., McGraw-Hill, 1956, S. 156.

laugen befinden mußten, waren bei der papierchromatographischen Trennung mit dem Lösungsmittelgemisch: n-Butanol-Äthanol-konz. wäßr. Ammoniak-Wasser (4:4:3:1 Vol.) keine Unterschiede im R_f-Wert festzustellen, während sich stellungsisomere Säuren im allgemeinen gut unterscheiden lassen (s. Tab. 1).

Die Schmelzpunkte, R_f-Werte, Äquivalentgewichte und Analysendaten der in dieser Arbeit beschriebenen Tricarbonsäuren sind in der Tab. 1 enthalten.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Doz. Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Tabelle 1. Heptan- und Octan-tricarbonsäuren

	R	Aus dem Ester	Schmp.[1] (aus Wasser) °C	R_f-Wert[2]	Formel	Analysen					
						Berechnet			Gefunden		
						Äqu.-Gew.	C	H	Äqu.-Gew.[3]	C	H
I	n-Propyl	V	156	0,31	$C_{10}H_{16}O_6$	77,4	51,72	6,94	78,0	51,31	7,2
I	n-Butyl	V	149	0,37	$C_{11}H_{18}O_6$	82,1	53,65	7,37	83,0	53,80	7,5
II a	n-Propyl	XI	156	0,30	$C_{10}H_{16}O_6$	77,4	51,72	6,94	76,8	51,88	7,2
II b	n-Propyl	XI	181	0,30	$C_{10}H_{16}O_6$	77,4	51,72	6,94	77,5	51,97	6,9
II	n-Butyl	XI	164	0,35	$C_{11}H_{18}O_6$	82,1	53,65	7,37	81,0	53,36	7,4
III	n-Propyl	XIV	187	0,27	$C_{10}H_{16}O_6$	77,4	51,72	6,94	77,5	52,08	7,1
III	n-Butyl	XIV	176	0,32	$C_{11}H_{18}O_6$	82,1	53,65	7,37	82,2	53,61	7,3
IV	n-Propyl	XV	193	0,27	$C_{10}H_{16}O_6$	77,4	51,72	6,94	77,8	51,41	7,0
IV a	n-Butyl	XV	173	0,32	$C_{11}H_{18}O_6$	82,1	53,65	7,37	81,9	53,57	7,5
IV b	n-Butyl	XV	181	0,32	$C_{11}H_{18}O_6$	82,1	53,65	7,37	82,5	53,71	7,4

[1] Alle Schmelzpunkte dieser Arbeit wurden im Schmelzpunktsapparat nach *Kofler* bestimmt.
[2] Es wurde absteigend auf Schleicher & Schüll 2043 a mit dem Gemisch Butanol-Äthanol-konz. wäßr. Ammoniak-Wasser (4 : 4 : 3 : 1) chromatographiert und die Säuren nach der Fluoreszenzlöschmethode [*A. Siegel* und *K. Schlögl*, Mikrochem. **40**, 383 (1953)] nachgewiesen.
[3] Titriert mit 0,1 n NaOH gegen Phenolphthalein; potentiometrisch aufgenommene Titrationskurven waren unspezifisch und zur Unterscheidung einzelner Säuren nicht geeignet.

Experimenteller Teil

Die *Verseifung* (und Decarboxylierung) der nachstehend beschriebenen Äthylester (V, XI, XIV und XV, R = n-Propyl bzw. n-Butyl) zu den *Tricarbonsäuren* (I—IV, R = n-Propyl bzw. n-Butyl) wurde in allen Fällen wie folgt ausgeführt:

10 m Mol des jeweiligen Esters wurden mit einer Lösung von 5,0 g Kalilauge in wenig Wasser und so viel Äthanol, daß das Gemisch homogen war, 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, sodann mit konz. HCl stark angesäuert und weitere 3 Stdn. gekocht. Erschöpfende Extraktion mit Äther ergab in allen Fällen die Tricarbonsäure als zähflüssiges Öl, das unter Erwärmen in wenig Wasser gelöst wurde. Nach mehrstündigem Stehen auf Eis schied sich die Tricarbonsäure in farblosen Kristallen aus, die abgesaugt und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser schmelzpunktrein erhalten wurden (Eigenschaften siehe Tab. 1).

In zwei Fällen (II, R = n-Propyl und IV, R = n-Butyl) kristallisierte aus der Mutterlauge spontan ein zweites Racemat, das durch Umkristallisieren ebenfalls rein gewonnen werden konnte. In allen anderen Fällen gelang es auch durch Einengen der Mutterlauge oder Wechseln des Lösungsmittels nicht, ein weiteres Racemat zu isolieren.

Heptantetracarbonsäure-(1,2,3,3)-tetraäthylester (V, R = n-Propyl):

Zu einer Lösung von 2,3 g Na in 40 ml absol. Äthanol wurden auf einmal 21,6 g (0,1 Mol) n-Butylmalonester und 17,2 g (0,1 Mol) Fumarsäureester gegeben. Nach 15stdg. Stehen bei Zimmertemp. wurde der Alkohol im Vak. abgedampft, der Rückstand mit Wasser zersetzt und mit Äther erschöpfend extrahiert. Der Ätherauszug wurde einmal mit verd. Kalilauge und viermal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels blieben 30,0 g eines gelben Öles zurück, das im Hochvak. (0,005 Torr) über eine Widmer-Kolonne fraktioniert wurde. Dabei wurden 21,8 g Tetracarbonsäureester (56% d. Th.) vom Sdp. 137 bis 141°/0,005 Torr erhalten. $n_D^{20} = 1{,}4435$.

$C_{19}H_{32}O_8$. Ber. C 58,74, H 8,30. Gef. C 58,87, H 8,20.

Der entsprechende *Octantetracarbonsäure-(1,2,3,3)-tetraäthylester* (V, R = n-Butyl) wurde völlig analog in 53% Ausb. erhalten. Sdp. 156 bis 161°/0,01 Torr, $n_D^{20} = 1{,}4444$.

$C_{20}H_{34}O_8$. Ber. C 59,68, H 8,52. Gef. C 59,45, H 8,69.

1-Chlorpropan-dicarbonsäure-(2,3)-diäthylester (X):

13,0 g (0,1 Mol) Itaconsäure wurden in 100 ml absol. Äthanol gelöst und unter Eiskühlung mit getrocknetem HCl-Gas gesättigt. Das Gemisch blieb 2 Wochen bei Zimmertemp. stehen. Sodann wurde der Alkohol im Vak. abgedampft, der Rückstand in Wasser gegossen und das abgeschiedene Öl mit Äther abgetrennt. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser, verd. Sodalösung und nochmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Rohausbeute betrug nach Abdestillieren des Lösungsmittels 20,8 g. Fraktionieren im Vak. über eine Widmer-Kolonne ergab 17,6 g Chlormethylbernsteinsäureester (83% d. Th.) vom Sdp. 130—133°/12 Torr (Lit. Sdp.[10] 250—252°/760 Torr).

$C_9H_{15}ClO_4$. Ber. Cl 15,92. Gef. Cl 16,13.

Heptantetracarbonsäure-(1,2,4,4)-tetraäthylester (XI, R = n-Propyl):

Zu 1,15 g Natriumsand in 30 ml absol. Toluol (durch Pulverisieren von Natrium mit einem Vibromischer in siedendem Toluol erhalten) wurden 10,1 g (0,05 Mol) n-Propylmalonester gegeben. Nach 1 Std. hatte sich alles Na unter Wasserstoffentwicklung bei Zimmertemp. gelöst; es entstand eine schwach gelbe, klare Lösung. Zu dieser wurden unter Eiskühlung 10,6 g (0,05 Mol) Chlormethylbernsteinsäureester (X) gegeben. Das Reaktionsgemisch blieb 12 Stdn. bei Zimmertemp. stehen und wurde anschließend noch 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Absaugen des abgeschiedenen NaCl wurde das Toluol im Vak. abgedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach

[10] *Th. Swarts*, Z. Chemie **2**, 722 (1866).

dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieben 15,5 g Rohsubstanz zurück, die im Hochvak. über eine Widmer-Kolonne fraktioniert wurden. Nach einem Vorlauf von 4,8 g (60—75°/0,01 Torr) gingen 10,0 g Tetracarbonsäureester (XI) bei 155—162°/0,01 Torr über (50% d. Th.). $n_D^{20} = 1{,}4477$.

$C_{19}H_{32}O_8$. Ber. C 58,74, H 8,30. Gef. C 58,99, H 8,26.

Die Umsetzungen zum *Butantetracarbonsäure-(1,2,4,4)-tetraäthylester (VIII)* bzw. *Octantetracarbonsäure-(1,2,4,4)-tetraäthylester (XI, R = n-Butyl)* mit Malonester bzw. Butylmalonester verliefen analog. XI (R = n-Butyl): Sdp.: 160—165°/0,01 Torr. $n_D^{20} = 1{,}4470$.

$C_{20}H_{34}O_8$. Ber. C 59,68, H 8,52. Gef. C 59,93, H 8,43.

Die durch Verseifen und Decarboxylieren von VIII erhaltene Tricarbonsäure hatte die in der Literatur[7] angegebenen Eigenschaften.

α-Propyl-β-cyan-bernsteinsäurediäthylester (XIII, R = n-Propyl):

Zu einer Lösung von 3,45 g Na in 60 ml absol. Äthanol wurden 17,0 g (0,15 Mol) Cyanessigester und unter Kühlen (Wasserleitung) 32,0 g (0,153 Mol) a-Bromvaleriansäureester gegeben. Die Lösung blieb 12 Stdn. bei Zimmertemp. stehen und wurde anschließend noch 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Hauptmenge des Alkohols wurde im Vak. abgedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, zweimal mit Wasser, einmal mit verd. Sodalösung und nochmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das Rohprodukt über eine Widmer-Kolonne fraktioniert und ergab 20,8 g Ester (XIII) vom Sdp. 104 bis 108°/0,01 Torr (58% d. Th.). $n_D^{20} = 1{,}4403$.

$C_{12}H_{19}NO_4$. Ber. C 59,73, H 7,94, N 5,81. Gef. C 59,40, H 7,88, N 5,91.

α-Butyl-β-cyan-bernsteinsäurediäthylester (XIII, R = n-Butyl):

Auf gleiche Weise aus Cyanessigester und a-Bromcapronsäureester in 60% Ausb. erhalten. Sdp. 117—122°/0,01 Torr; $n_D^{20} = 1{,}4412$.

$C_{13}H_{21}NO_4$. Ber. C 61,15, H 8,29, N 5,49.
Gef. C 60,97, H 8,40, N 5,59.

3-Cyan-heptantricarbonsäure-(1,3,4)-triäthylester (XIV, R = n-Propyl):

Zu einer Natriumäthylatlösung, erhalten aus 1,15 g Na und 25 ml absol. Äthanol, wurden 12,05 g (0,05 Mol) α-Propyl-β-cyanbernsteinsäurediäthylester (XIII) gegeben. Während der allmählichen Zugabe von 6,80 g (0,05 Mol) β-Chlor-propionsäureäthylester wurde unter der Wasserleitung gekühlt. Die Mischung blieb 12 Stdn. bei Zimmertemp. stehen und wurde dann noch 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim vorhergehenden Versuch. Die Ausbeute betrug 13,6 g (XIV) (80% d. Th.) vom Sdp. 160 bis 163°/0,01 Torr. $n_D^{20} = 1{,}4522$.

$C_{17}H_{27}NO_6$. Ber. C 59,81, H 7,97. Gef. C 59,97, H 7,77.

Analog wurde das Butylderivat (XIV, R = n-Butyl) aus XIII (R = n-Butyl) und β-Chlorpropionester in 80% Ausb. erhalten und besaß folgende Eigenschaften: Sdp.: 161—163°/0,01 Torr. $n_D^{20} = 1{,}4520$.

$C_{18}H_{29}NO_6$. Ber. C 60,82, H 8,22, N 3,94.
Gef. C 60,66, H 7,99, N 3,82.

3-Cyan-heptantricarbonsäure-(2,3,4)-triäthylester (XV, R = n-Propyl):

XIII wurde in der bei XIV beschriebenen Weise mit α-Brompropionester umgesetzt und lieferte XV in einer Ausbeute von 43% d. Th. Sdp. 145—150°/0,01 Torr. $n_D^{20} = 1{,}4515$.

$C_{17}H_{27}NO_6$. Ber. C 59,81, H 7,97, N 4,10.
Gef. C 59,60, H 8,09, N 4,17.

Butylderivat (XV, R = n-Butyl): Ausb.: 55% d. Th. Sdp.: 150 bis 153°/0,01 Torr; $n_D^{20} = 1{,}4509$.

$C_{18}H_{29}NO_6$. Ber. C 60,82, H 8,22, N 3,94.
Gef. C 60,58, H 8,35, N 4,19.

Reaktionen mit intermolekularem Energieaustausch*

Von

O. K. Rice

Department of Chemistry, University of North Carolina,
Chapel Hill (N. C.), U. S. A.

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Juni 1958)

Die Rekombination von Atomen und deren Umkehrung, die Dissoziation zweiatomiger Moleküle, erfordert die Anwesenheit eines inerten „dritten Körpers", um Energie zu entfernen bzw. zu liefern. Man kann zwei Klassen von Reaktionsmechanismen unterscheiden: 1. einen „Zusammenstoß"- („Kollisions"-) Mechanismus, in dem die zur Verfügung stehende Energie für eine völlige Trennung der beiden Atome und des dritten Körpers voneinander ausreicht, und 2. einen „Komplexmechanismus", bei dem etwas weniger Energie zur Verfügung steht, so daß bei der Trennung der beiden Atome der dritte Körper in loser Bindung an eines der beiden verbleiben muß.

Es werden Ausdrücke für die Geschwindigkeit dieser Mechanismen abgeleitet. Sie werden verglichen und die Bedingungen, unter denen der eine oder andere vorherrschen wird, betrachtet. Ferner werden die Gültigkeitsgrenzen der Gleichungen festgestellt. Die Theorie des Verfassers wird mit anderen vorgeschlagenen Theorien verglichen und auf die Rekombinationen von Brom-, Jod- und Wasserstoffatomen in Gegenwart verschiedener dritter Körper angewendet. Die beobachteten negativen Temperaturkoeffizienten dieser Reaktionen können als Folge erhöhter Dissoziation des Komplexes mit zunehmender Temperatur auftreten, doch kann auch der Kollisionsmechanismus aus verschiedenen Gründen einen negativen Temperaturkoeffizienten ergeben. Nach einem kürzlich gemachten Vorschlag sollte der Temperaturkoeffizient in Beziehung zu der Zahl von Gesamtkomplexen (Atompaar + dritter Körper) stehen, die ohne Rück-

* Die vorliegende Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt.

sicht auf die Energieverteilung unter den verschiedenen Freiheitsgraden des Gesamtkomplexes mindestens so viel Energie besitzen, als für den Zerfall des zweiatomigen Moleküls nötig ist. Dieser Vorschlag wird zurückgewiesen.

Der Zerfall von F_2O tritt nach einem aktivierenden Zusammenstoß auf, bevor noch der nächste Zusammenstoß stattfindet, so daß er sehr der Dissoziation eines zweiatomigen Moleküls ähnelt. Der Einfluß der inneren Freiheitsgrade auf die Zahl der aktivierenden Zusammenstöße wurde schon von *Koblitz* und *Schumacher* betrachtet. In der vorliegenden Arbeit werden die Auswirkungen der Quantisierung, der Anharmonizität der Schwingungen und der Rotation berücksichtigt und die „mittlere Lebensdauer" berechnet. Der Zerfall von F_2O_2 wurde ebenfalls kurz betrachtet und auch über den Zerfall des Ozons wird eine kurze Bemerkung gemacht.

Es gibt eine große Anzahl chemischer Reaktionen, in denen der Energieübergang von einem Molekül auf ein anderes den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Das klassische Beispiel ist natürlich die Rekombination von Atomen, die sich zu einem zweiatomigen Molekül nur bei Gegenwart eines dritten Partners vereinigen können, der die Abfuhr der überschüssigen Energie besorgen kann. Die umgekehrte Reaktion ist die Zersetzung eines zweiatomigen Moleküls, wobei die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion die Energielieferung von einem anderen Molekül ist. In vielatomigen Molekülen besteht die Möglichkeit einer Energiespeicherung, und bei hohen Drucken beinhaltet der für die Zersetzung bestimmende Schritt einen Energieübergang innerhalb des Moleküls. Bei niedrigen Drucken wird aber dieser letztere Schritt schnell im Vergleich zu dem Energieaustausch zwischen dem zerfallenden Molekül und irgendeinem anderen Molekül, und es wird auch hier die Energienachlieferung durch dritte Partner geschwindigkeitsbestimmend. Es existieren einige sehr interessante Fälle des Zerfalls kleiner Moleküle durch mit Energieübergang verbundene Zusammenstöße mit inerten Körpern. Diese Fälle wurden diskutiert, aber niemals richtig analysiert. Außerdem häuften sich vor kurzem viele neue Angaben über die Rekombination von Atomen und die Zersetzung zweiatomiger Moleküle und es wurden über deren verschiedene Eigentümlichkeiten auseinandergehende Meinungen geäußert. Es scheint deshalb, daß Anlaß zu einer Analyse der Situation und einem Vergleich der verschiedenen Fälle besteht.

1. Die Rekombination von Atomen und der Zerfall zweiatomiger Moleküle — Allgemeine Grundlagen

Die Rekombination von Atomen und der Zerfall zweiatomiger Moleküle in Gegenwart eines dritten Körpers stellen im wesentlichen dasselbe Problem dar, da das Verhältnis der zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten durch die Konstante des Dissoziationsgleichgewichts gegeben ist, die

— wenigstens grundsätzlich — mit Hilfe der statistischen Mechanik berechnet werden kann. Es ist oft leichter, die Dissoziation zu betrachten, weil dabei bloß ein Zusammenstoß von zwei Körpern vonnöten ist. Die Reaktion kann auf zwei Wegen erfolgen:

Wenn die Energie ausreicht, um das zweiatomige Molekül zu dissoziieren, ist der folgende Vorgang möglich, den wir den „Kollisionsmechanismus" nennen wollen:

$$AB + M \longrightarrow A + B + M. \qquad (A)$$

Wenn jedoch nicht ganz soviel Energie verfügbar ist, können wir es mit dem folgenden „Komplexmechanismus" zu tun haben[1]:

$$AB + M \longrightarrow A \cdot M + B \qquad (B)$$

oder

$$AB + M \longrightarrow B \cdot M + A.$$

Dabei ist $A \cdot M$ oder $B \cdot M$ ein lose gebundener Komplex, dessen schwache Bindungsenergie nichtsdestoweniger einen Teil der Energie für die Dissoziation liefert. Eine Reaktion des Typus (B) kann nach dem Mechanismus

$$AB + M \longrightarrow AB \cdot M \qquad (C)$$

$$\left.\begin{array}{l} AB \cdot M \longrightarrow A \cdot M + B \\ \text{oder} \quad AB \cdot M \longrightarrow B \cdot M + A \end{array}\right\} \qquad (D)$$

vor sich gehen, vorausgesetzt, daß M ein genügend komplexes Molekül ist, so daß es die Bindungsenergie des Komplexes $AB \cdot M$ mindestens bis zum nächsten Zusammenstoß als innere Energie aufbewahren kann. In Wirklichkeit bedeutet allerdings die detailliertere Beschreibung [(C) + (D)] nur wenig mehr als (B). Der aktivierte Komplex sowohl in (B) als auch in (C) + (D) entspricht einer Konfiguration, bei der A und B in Gegenwart von M auseinanderstreben. Dabei würde im Mittel gerade ein bißchen weniger Energie vorhanden sein als zur Trennung aller drei Körper erforderlich ist. Im Modellfall würden wir annehmen, daß sich diese Konfiguration mit dem Ausgangszustand im Gleichgewicht befindet, wie dies in der Theorie des Übergangszustandes vorausgesetzt wird. Nur wenn diese Voraussetzung im Fall (C) + (D) ein wenig besser erfüllt ist, würde zwischen diesem und dem Fall (B) zu unterscheiden sein. Der Fall (C) + (D) ist aber besonders leicht zu formulieren. Die Geschwindigkeitskonstante k_d für die Dissoziation ist gegeben durch das Produkt der Gleichgewichtskonstante der Reaktion (C) und der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (D).

[1] *O. K. Rice*, J. Chem. Physics **9**, 258 (1941); *E. Rabinowitsch*, Trans. Faraday Soc. **33**, 283 (1937).

$$k_d = K_M \, k_M, \tag{1}$$

wobei alle in Konzentrationseinheiten angegeben sind. Eine unimolekulare Geschwindigkeitskonstante wie k_M ist im allgemeinen mit guter Annäherung durch die klassische Formel[2]

$$k_M = n \, \nu_0 \, e^{-\varepsilon'_D/kT} \, (r_m/r_e)^2 \tag{2}$$

gegeben: dabei ist n die Zahl der Elektronenzustände (die sämtlich als im Gleichgewicht befindlich angenommen werden), aus denen Dissoziation erfolgen kann; ν_0 ist — mindestens sehr angenähert — die Schwingungsfrequenz von AB im Grundzustand und ε_D' eine Dissoziationsenergie, die in naher Beziehung zur Dissoziationsenergie ε_D von AB steht (gerechnet vom Minimum der Kurve potentielle Energie vs. Abstand bis zur Asymptote), aber vielleicht ein wenig davon abweicht, wenn die Dissoziationsenergie von A · M oder B · M von der von AB · M differiert. r_e ist der interatomare Abstand im Minimum der Potential-Energie-Kurve des dissoziierenden Moleküls und r_m an einem Punkt, wo die Energiekurve sich bereits ihrem asymptotischen Wert nähert. Wenn nämlich die Zentrifugalkraft der Rotationsbewegung bei dem Potential mitberücksichtigt wird, hat die entstandene Kurve, die effektive Energiekurve für die Radialbewegung, ein leichtes Maximum in einem Abstand, der vom Drehimpuls abhängt (Abb. 1); der mittlere interatomare Abstand bei diesem Maximum kann als r_m angenommen werden. Das Verhältnis $(r_m/r_e)^2$ berücksichtigt den Effekt der Rotationsenergie auf die Dissoziation[2b]

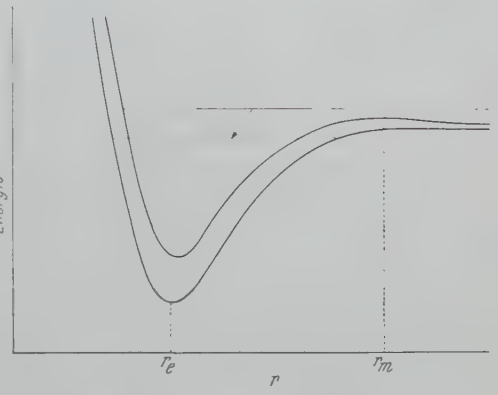


Abb. 1. Effektive Potential-Energie-Kurven für Radialbewegung. Untere Kurve: Drehimpuls Null; obere Kurve: Drehimpuls von Null verschieden. Siehe *O. Oldenberg*, Z. Physik **56**, 563 (1929)

[2a] *W. H. Rodebush*, J. Chem. Physics **1**, 440 (1933); [b] *O. K. Rice* und *H. Gershinowitz*, J. Chem. Physics **2**, 853 (1934); **3**, 479 (1935). In diesem Ausdruck ist der Term kT/hQ_v, wo Q_v die Schwingungszustandssumme ist, auf seinen klassischen Wert ν_0 reduziert und es wird angenommen, daß die inneren Freiheitsgrade von M in aktiviertem Zustand die gleichen wie im Normalzustand sind. Die Ausdrücke von *Rice* und *Gershinowitz* differieren ein wenig in ihrer Form, zum mindesten im allgemeinen Fall, da sie Entropien statt Zustandssummen und Aktivierungsenergien statt Dissoziationsenergien (siehe *R. C. Tolman*, Statist. Mechanics, Chemical Catalog Co.,

und stellt die relative Dichte der Rotationszustände für den aktivierten Komplex im Vergleich zum normalen Molekül dar.

Nimmt man AB und M als annähernd kugelförmig an, so kann die Gleichgewichtskonstante K_M unter der Annahme klassischer Mechanik in folgender Weise geschrieben werden (vorausgesetzt, daß ε_M ausreichend größer als kT ist, was später erörtert werden wird):

$$K_M = 4\,\pi\,a^2\,\delta a\,e^{\varepsilon_M/kT}. \tag{3}$$

Darin ist ε_M die Dissoziationsenergie des Komplexes AB · M in AB und M, a eine effektive mittlere Distanz zwischen AB und M in dem Komplex und δa der mittlere Bereich dieser Distanz. Daher ist $4\,\pi\,a^2\,\delta a$ ein effektives freies Volumen für M, wenn es an AB gebunden ist (eine äquivalente Formulierung wird von *Atack* und *Rice*[3] angegeben). So sehen wir, daß für den Komplexmechanismus

$$k_d = 4\,\pi\,a^2\,\delta a\,e^{\varepsilon_M/kT}\,n\,\nu_0\,e^{-\varepsilon' D/kT}\,(r_m/r_e)^2. \tag{4}$$

Die eben abgeleiteten Formeln gründen sich auf Mittelungen über verschiedene Energiezustände. Sie enthalten deshalb auch gewisse Beträge von Zuständen der totalen Energie, bei denen die Reaktion schon nach Schema (A) ablaufen könnte. Wenn aber so viel Energie verfügbar ist, wird es andere Möglichkeiten geben, die in Gl. (4) nicht völlig richtig vorgesehen sind. Aus diesem Grund ist es wünschenswert, den Kollisionsmechanismus gesondert zu betrachten.

In dem Kollisionsmechanismus kann der aktivierte Komplex als aus Paaren A + B bestehend angenommen werden, deren Abstand r den Wert r_m eben zu überschreiten strebt, verbunden mit dem dritten Körper, mit dem der Komplex innerhalb einer Zeit τ unmittelbar vorher zusammengestoßen ist. Diese Zeit τ kann als jene Zeit betrachtet werden, die das Paar A + B für eine Schwingung aus der Entfernung r_m (bei sich nähernden Atomen) auf den Abstand größter Näherung und zurück zur Entfernung r_m benötigt (dies ist vielleicht besser ersichtlich, wenn man die Assoziation von A und B betrachtet). Die Gesamtzahl von Zusammenstößen (je Volumseinheit je Zeiteinheit bei Einheitskonzentration der stoßenden Moleküle) ist nach der kinetischen Theorie durch

$$4\,\pi\,\sigma_0^2\,(kT/2\,\pi\,\mu)^{1/2}$$

New York 1927, Kap. 21) verwendeten. Wegen eines diesbezüglichen Irrtums müssen die Stoßdurchmesser σ von Rice multipliziert werden mit

$$\exp\,[1/4 + 1/2\,(E_v - RT)/RT],$$

worin E_v die Schwingungsenergie σ (thermische + Nullpunktsenergie) ist (der Multiplikationsfaktor ist 1,41 für Brom und 1,34 für Jod).

[3] *D. Atack* und *O. K. Rice*, J. Physic. Chem. **58**, 1017 (1954). Ihr v_z, definiert durch die Entropie, ist gleich $4\,\pi\,a^2\,\delta a\,e^{1/2}$.

gegeben, wo σ_0 der Stoßdurchmesser und μ die reduzierte Masse des kollidierenden Paares (AB und M) ist. Die Konzentration jener, die innerhalb des Zeitintervalles τ zusammengestoßen sind, ist $4\pi\sigma_0^2(kT/2\pi\mu)^{1/2}\tau$. Der Bruchteil jener, die in der Zeiteinheit zerfallen werden, wird wieder durch Multiplikation mit $\nu_0 \exp(-\varepsilon_D/kT)\,(r_m/r_e)^2$ erhalten, wo ε_D als die wahre Dissoziationsenergie von AB aufgefaßt werden kann, vorausgesetzt, daß im Augenblick des Zusammenstoßes ein Gleichgewichtszustand besteht (wobei man die Gesamtmenge der Zusammenstöße im Auge haben muß). Wenn jedoch das Gleichgewicht nicht eingetreten ist, kann dies wenigstens angenähert in Rechnung gesetzt werden, indem man einen effektiven Stoßdurchmesser σ statt σ_0 verwendet. So erhalten wir für den Kollisionsmechanismus

$$k_d = 4\,\pi\,\sigma^2\,(kT/2\,\pi\,\mu)^{1/2}\,\tau\,n\,\nu_0\,e^{-\varepsilon_D/kT}\,(r_m/r_e)^2. \tag{5}$$

Dieser Mechanismus ist im wesentlichen der gleiche wie der von *Steiner*[4] betrachtete. Dieser Autor schätzte τ für ein Paar von Atomen ab, die sich einander zentrisch mit einer Energie von kT nähern, wobei eine Art roher numerischer Integration benützt wird. In dem allgemeineren Fall, wo nicht notwendig ein zentraler Stoß, sondern einer mit nicht verschwindendem Drehimpuls auftritt, möchten wir ein Paar betrachten, das das Maximum bei r_m mit der Überschußenergie kT passiert. Wir schlagen daher vor, τ auf einem etwas anderen Weg abzuschätzen, u. zw. mittels der Schwingungsdauer eines Atompaares, das in einem Niveau kT unterhalb der Asymptote festgehalten ist. Mit anderen Worten, wir wählen die in Abb. 1 mit dem Pfeil bezeichnete Substitution. Ein solches Paar hat einen etwas kleineren Abstand zu überwinden, kommt aber am entfernten Ende seines Weges zum Stillstand, während das im Übergangszustand befindliche nicht anhält. Bei hinreichend niedrigen Temperaturen werden sich die Perioden sehr einander annähern und beide werden mit zunehmender Temperatur in einer zumindest qualitativ ähnlichen Weise abnehmen. Die Frequenz der in dem Niveau unterhalb der Asymptote liegenden Schwingung wird durch die übliche Quantenbedingung (Korrespondenzprinzip) gegeben als $\delta\varepsilon_v/h$, wo $\delta\varepsilon_v$ der Energieunterschied zwischen Schwingungsniveaus auf der Höhe des betrachteten Niveaus ist. So können wir schreiben:

$$\tau = h/\delta\varepsilon_v, \tag{6}$$

was auswertbar ist, wenn die Energieebenen bekannt sind. Wenn dieser Ausdruck für τ in Gl. (5) eingesetzt wird, ist das Resultat beinahe äquivalent demjenigen, das vom Verfasser erhalten wurde, als er den Effekt der zunehmenden Dichte der Schwingungsniveaus in der Nähe der Dis-

[4] *W. Steiner*, Z. physik. Chem. **B 15**, 249 (1932).

soziationsgrenze auf die Reaktionsgeschwindigkeit betrachtete[1]. Es ist sehr interessant, daß der letztgenannte Gesichtspunkt sich als beinahe identisch mit dem von *Steiner* herausstellt.

Das Verhältnis der Geschwindigkeiten für die beiden Mechanismen wird erhalten durch:

$$k_{d(Koll.)}/k_{d(Kompl.)} = (\sigma/a)^2\,(\delta\sigma/\delta a)\,e^{-(\varepsilon_D - \varepsilon'_D + \varepsilon_M)/kT}, \qquad (7)$$

wobei wir $\delta\sigma = (kT/2\,\pi\,\mu)^{1/2}\,\tau$ setzen.

2. Beschränkungen der Gleichungen für den Komplexmechanismus

Es wurde hervorgehoben, daß Gl. (3) anwendbar war, wenn ε_M genügend größer als kT war. Die Natur der Störung, wenn kT den Wert ε_M überschreitet, ist interessant und auch von Bedeutung. Bei geringer Relativenergie kann die relative Bewegung von AB und M angenähert eine einfache harmonische Bewegung sein, und bei niedriger Temperatur ist δa die mittlere Amplitude dieser Bewegung in den tieferen Energieniveaus, die angeregt sind. Unter diesen Umständen wird δa proportional zu $T^{1/2}$. Bei höheren Temperaturen werden höhere Niveaus angeregt, die Anharmonizität beginnt Bedeutung zu gewinnen und δa wird nicht mehr proportional zu $T^{1/2}$ sein. Bei sehr hohen Temperaturen jedoch entsteht eine neue Lage. Wir nähern uns dann einem Zustand, in dem alle Schwingungsenergieniveaus des Komplexes beinahe gleichmäßig besetzt sind und keine merkliche weitere Änderung in der relativen Population erfolgen kann. Unter diesen Umständen wird die Gleichverteilung der kinetischen Energie zusammenbrechen und mittlere innere Energie und Entropie des Komplexes werden sich konstanten Werten nähern. Anderseits werden Entropie und Energie der dissoziierten Systeme zu wachsen fortfahren, so daß eine beträchtliche Abnahme in der Konzentration der Komplexe erfolgen wird. Gl. (3) wird gestört, da sie darauf beruht, daß sich die von den Impulsen in den Zustandssummen für den assoziierten und den dissoziierten Komplex herrührenden Terme wegkürzen. Die Standardform für den Impulsteil einer Zustandssumme wird von einem Integral mit der oberen Grenze $= \infty$ abgeleitet und gilt nur, wenn eine unbegrenzte Zahl von Zuständen hoher kinetischer Energie und als Folge davon Gleichverteilung der kinetischen Energie vorhanden sind.

Wenn kT sehr groß wird, steigt die Rotationsenergie des Durchschnittskomplexes; dies bedeutet ein Anwachsen des Rotationspotentials, das bei kleinen Abständen viel größer als bei größeren ist; es bewirkt daher eine Abnahme der Dissoziationsenergie; mit anderen Worten, die Dissoziation des Komplexes durch Rotation wird bedeutend.

Die in den beiden vorhergehenden Abschnitten erwähnten Effekte werden verursachen, daß die Wirkung des Komplexes als Reaktionszwischenstufe ungewöhnlich schnell abnimmt, wenn kT sich dem Wert ε_M annähert. Wenn jedoch die Gl. (3) und (4) nicht mehr erfüllt sind, folgt selbstverständlich dasselbe für Gl. (7), und wenn kT merklich ε_M übersteigt, muß der Kollisionsmechanismus vorherrschen, ohne Rücksicht darauf, was sich aus Gl. (7) schließen läßt.

3. Berechnungen des Kollisionsmechanismus

Zur Benützung der Gl. (5) müssen wir imstande sein, die richtigen Werte für die verschiedenen Größen einzusetzen. Diejenigen unter ihnen, welche Schwierigkeiten machen können, sind σ, τ, r_m und vielleicht n. Die Werte von τ und r_m können ziemlich gut geschätzt werden, wenn die Energiekurven und die Energiestufen bekannt sind, und auch hinsichtlich n sind meist Rückschlüsse möglich. Andererseits werden σ-Werte oft empirisch aus den beobachteten Werten von k_d erhalten, nachdem für die übrigen Größen eingesetzt worden ist. Wir versuchen sodann zu entscheiden, ob der so erhaltene Wert von σ möglich scheint. Hier scheinen einige allgemeine Bemerkungen darüber angebracht, was vernünftigerweise erwartet werden kann.

Wenn das zweiatomige Molekül AB dissoziiert, erfolgt dies zweifellos in einer Reihe von begünstigten Zusammenstößen und es scheint recht wahrscheinlich, daß der schließliche Energiezuwachs von der Größenordnung von kT ist. In den meisten Fällen ist der Abstand zwischen den Energiestufen in der Nähe der Dissoziationsgrenze geringer als dieser Wert. Deshalb erwarten wir nicht, daß Quanteneffekte bei der Bestimmung der Wirksamkeit von Stößen von Bedeutung sind. Wenn der dritte Körper M ein kompliziertes Molekül ist, kann ein direkter Energieübergang von einem Schwingungsniveau von M stattfinden, und in der Tat kann dies der wichtigste Prozeß sein. Wenn M jedoch ein Atom ist, benötigen wir einen Übergang von translatorischer Energie in innere Energie von AB. Ein Treffer eines Atoms, das sich entlang oder nahe der Verbindungslinie der Zentren von AB bewegt, wird sich als Umwandlung von translatorischer Energie in Schwingungsenergie von AB auswirken. Ein senkrecht zu dieser Richtung erfolgender Treffer wird zur Anregung von Rotationsenergie von AB Anlaß geben. Dies kann auch Dissoziation bewirken, besonders wenn der Energieaustausch in dem Moment eintritt, in welchem A und B sich nahe beisammen befinden, denn dann ist das angeregte Rotationspotential verhältnismäßig hoch im Vergleich zu dem beim Abstand r_m auftretenden. Ein solcher Treffer (bei nahem Abstand von A und B) ist aber ziemlich unwahrscheinlich, denn in einer so angeregten Schwingung werden die Atome A und B die meiste Zeit

am entfernten Ende in der Nähe von r_m verbringen, wo ihre gegenseitige Geschwindigkeit gering ist. Die Umwandlung in Rotationsenergie wird jedenfalls ähnlich dem Austausch von Energie zwischen zwei Edelgasatomen und hängt von den relativen Massen ab, wie dies übrigens auch bei der Umwandlung zwischen translatorischer und Schwingungsenergie der Fall ist. Dies wird im Abschnitt 4 besprochen werden.

Man wird erwarten, daß die Energieübertragung um so weniger wirksam sein wird, je größer die relative Energie von AB und M ist, worauf von *Bauer*[5] hingewiesen wurde (der dies allerdings von einem anderen Gesichtspunkt aus diskutierte), da dann der Stoß nicht so lange währt. Nur für einen zentralen Stoß wird dies wahrscheinlich durch die Tatsache kompensiert, daß der Zusammenstoß härter sein wird. Anders für einen gleitend erfolgenden Zusammenstoß: Die Kräfte und die durchlaufenden Abstände werden nicht stark geändert werden, so daß ungefähr die gleiche Energiemenge ausgetauscht wird, doch wird die übertragene relative Energie (oder das Verhältnis übertragene Energie zu kT für einen durchschnittlichen Zusammenstoß) abnehmen, und gerade dies bestimmt die Wirksamkeit des Zusammenstoßes. Außerdem besteht bei einem schnelleren Zusammenstoß eine geringere Möglichkeit dafür, daß AB und M durch die Anziehungskräfte einander genähert werden (in das Gebiet tieferer potentieller Energie); dies wurde von *Kassel*[6] erörtert.

Wir wenden uns jetzt der Bestimmung von τ zu. Wir wissen, daß der Abstand $\delta\varepsilon_v$ zwischen Energiestufen bei der Dissoziationsgrenze Null wird. In erster Annäherung können wir schreiben:

$$\delta\varepsilon_v = \alpha_\infty (v_\infty - v), \tag{8}$$

wo α_x eine Konstante, v die Quantenzahl und v_x der Wert von v bei der Dissoziationsgrenze ist. Die entsprechende Energiedifferenz $\varepsilon_x - \varepsilon_v$ folgt daraus durch Integrieren:

$$\varepsilon_\infty - \varepsilon_v = \alpha_\infty (v_\infty - v)^2/2. \tag{9}$$

Durch Gleichsetzen von $\varepsilon_x - \varepsilon_v = kT$ bestimmen wir $v_x - v$ und erhalten damit nach Gl. (8) den Wert von $\delta\varepsilon_v$ den wir in Gl. (6) einsetzen müssen. Man sieht, daß $\delta\varepsilon_v$ sich wie $T^{1/2}$ ändert, so daß τ die Temperaturabhängigkeit von $(kT/2\pi\mu)^{1/2}$ in Gl. (5) aufhebt.

Wenn wir beim Minimum der Potential-Energie-Kurve beginnen, können wir in zweiter Annäherung schreiben:

$$\varepsilon_v = h\nu (v + 1/2) - \alpha_0 (v + 1/2)^2/2, \tag{10}$$

[5] *S. H. Bauer*, vorgelegt bei der 133. Tagung der Amer. Chem. Society, in San Francisco (April 1958).

[6] *L. S. Kassel*, Kinetics of Homogeneous Gas Reactions, Kap. 4. New York: Reinhold Chemical Co., 1932.

wo ν die zur besonderen Potential-Energie-Kurve zugehörige Frequenz und α_0 eine Konstante ist. Behandelt man den Ausdruck, als ob v eine kontinuierlich veränderliche Variable wäre, so erhält man:

$$\delta\varepsilon_v = d\varepsilon_v/dv = h\nu - \alpha_0 (v + \tfrac{1}{2}). \tag{11}$$

Im allgemeinen wird α_0 nicht gleich α_∞ sein. Beide werden nur dann einander gleich sein, wenn die lineare Form (11) durchweg bis zur Dissoziationsgrenze aufrecht bleibt, d. h. wenn die *Birge-Sponer*-Extrapolation gilt. Wenn die so gefundene Dissoziationsenergie größer (kleiner) als die experimentelle ist, werden die experimentell erhaltenen Werte α_∞ größer (kleiner) als α_0 sein.

Wenden wir uns den anderen Größen in Gl. (5) zu [die auch in Gl. (4) erscheinen], so stellen wir fest, daß r_m in ausreichender Weise aus gegebenen Energiekurven abgeschätzt werden kann (z. B. aus den von *Herzberg*[7] gegebenen Kurven), und n muß für jeden einzelnen Fall gesondert diskutiert werden. Eine Bemerkung mag jedoch am Platze sein: In einem Fall wie bei J_2 oder Br_2, wo es angeregte Elektronenzustände gibt, die ausgehend von dem Grundzustand der Atome in einem flachen Minimum bindend wirken, muß ein Atompaar, das in einem solchen Zustand gefangen worden ist, bei nachfolgenden Zusammenstößen entweder neuerlich dissoziiert werden oder gegebenenfalls in den Elektronengrundzustand des Moleküls gestoßen werden. Wenn der erste Prozeß vorherrscht, wird der angeregte Zustand sich nicht als Ursache einer Assoziation des Atoms auswirken; wenn der zweitgenannte Prozeß das Übergewicht hat, wird das aber der Fall sein und zu n beitragen. Die neuerliche Dissoziation wird eine Aktivierungsenergie erfordern. In Anbetracht der Art, wie man eine flache Energiekurve voraussichtlich über die Kurve für den Grundzustand zu legen hat, und in Hinblick auf die Wirkungsweise des *Franck-Condon*-Prinzips ist es auch wahrscheinlich, daß Übergänge von einem Elektronenzustand in einen anderen vorzugsweise aus einem ziemlich hohen Schwingungsniveau stattfinden. Die Energie, die für den neuerlichen Dissoziationsprozeß zu überwinden ist, muß jedoch größer sein, und daher sollte der effektive Wert von n mit der Temperatur abnehmen. Es wird aber von einer Vielfalt von Umständen abhängen, wie schnell und in welchem Temperaturbereich er abnimmt.

4. Die Assoziationsreaktion und ihr Temperaturkoeffizient

Die Konstante k_a für die Assoziationsreaktion kann aus k_d abgeleitet werden durch Benützung der Standardgleichung:

$$k_a = K \cdot k_d, \tag{12}$$

[7] *G. Herzberg*, Molecular Spectra and Molecular Structure, I. 2nd ed. New York: D. van Nostrand Co., Inc., 1950.

wo K, die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion $A + B \rightleftharpoons AB$, in einer der Gl. (3) sehr ähnlichen Form geschrieben werden kann (man muß aber die Spinentartungen n_A und n_B der Atome in Betracht ziehen — wir nehmen an, daß $n_{AB} = 1$ ist):

$$K = \frac{4\pi r_e^2 \, \delta r \, e^{\varepsilon_D/kT}}{n_A \, n_B}. \tag{13}$$

In dieser Gleichung ist δr die freie Schwingungslänge des Moleküls AB, und man kann zeigen, daß sie mit der Schwingungsfrequenz verknüpft ist durch die Gleichung:

$$\delta r = \nu_0^{-1} \, (kT/2\,\pi\mu_0)^{1/2}, \tag{14}$$

wenn μ_0 die reduzierte Masse des Paares A + B ist. Sind die Atome A und B identisch, so muß man dem durch Hinzufügen einer Symetriezahl in Gl. (13) Rechnung tragen.

Die Gleichungen (13) und (4) oder (5) können in Gl. (12) eingesetzt werden. In dem Komplexmechanismus schaltet der Term $\exp(\varepsilon_D/kT)$ fast den Effekt des Termes $\exp(-\varepsilon'_D/kT)$ aus. Der größte Anteil der Temperaturabhängigkeit kommt von der kombinierten e-Potenz $\exp[(\varepsilon_M - \varepsilon'_D + \varepsilon_D)/kT]$. Der Term δa aus der Gl. (4) hängt von der Temperatur etwa wie $T^{1/2}$ ab und auch der temperaturabhängige Faktor, der in K vor der e-Potenz steht, nämlich δr, geht mit $T^{1/2}$. Auch n kann von der Temperatur abhängen und wird wahrscheinlich mit der Temperatur abnehmen wie in dem Kollisionsmechanismus, der in Abschnitt 3 besprochen wurde. In normalen Situationen ist die e-Potenz am wichtigsten und wird bewirken, daß k_a einen negativen Temperaturkoeffizienten hat. Wenn bei hohen Temperaturen Gl. (4) ungültig wird, wird ein zusätzlicher Beitrag zu dem negativen Temperaturkoeffizienten entstehen.

Im Fall des Kollisionsmechanismus [Gl. (13) und (5) in Gl. (12) eingesetzt] ergeben die Exponentialterme einen Faktor von 1. Es entsteht einmal eine Temperaturabhängigkeit von $T^{1/2}$, die von δr stammt. Die Temperaturabhängigkeit von τ kompensiert gerade diejenige des vorangehenden Faktors in Gl. (5). Der größte Teil der Temperaturabhängigkeit stammt aber wahrscheinlich von σ und n, welche voraussichtlich, wie wir gesehen haben, mit zunehmender Temperatur abnehmen. Daher kann für den Kollisionsmechanismus durchaus ein negativer Temperaturkoeffizient erwartet werden, doch sollte er nicht so stark negativ sein wie für den Komplexmechanismus.

5. *Wigners* Theorie

Eine Theorie der Assoziationsreaktionen — unter der Annahme des Kollisionsmechanismus (und lediglich anwendbar auf kugelsymmetrische

Atome, d. h. solche vom Edelgastypus) — wurde von *Wigner*[8] auf der Grundlage der statistischen Mechanik entwickelt, indem er die Häufigkeit betrachtete, mit der Phasenpunkte eine Oberfläche im Phasenraum kreuzen, wobei die Oberfläche das Gebiet, in dem das Paar A + B genügend Energie (kinetisches + gegenseitiges Potential) für seine Dissoziation besitzt, von dem Gebiete abschneidet, das einer geringeren Energie entspricht. Diese Betrachtung ergab eine zu große Reaktionsgeschwindigkeit, weil während eines einzigen Stoßes ein solches Kreuzen der Oberfläche mehrere Male erfolgen kann. Aus *Wigners* Theorie ergibt sich aber eine bemerkenswerte Folgerung: der Wert, den er für die Geschwindigkeitskonstante erhält (in Wirklichkeit ein oberer Grenzwert), ist von der Masse des dritten Körpers unabhängig. Die Wahrscheinlichkeit für den dritten Körper, in einer besonderen Lage zugegen zu sein, wo er für die Ableitung oder Lieferung von Energie verfügbar ist, hängt nicht von seiner Masse ab. Vielmehr hängt das tatsächliche Queren der kritischen Oberfläche anscheinend primär von der Bewegung der Atome in dem zweiatomigen Molekül ab. Man würde aber sicherlich erwarten, daß die Zahl der tatsächlichen Zusammenstöße von der reduzierten Masse der kollidierenden Körper abhängt. Die Zahl von Querungen der kritischen Oberfläche während eines einzigen Stoßes ist offensichtlich ein Kompensationsfaktor. So scheint man nicht erwarten zu dürfen, daß die oberen Grenzwerte für die Geschwindigkeitskonstanten, wie sie *Wigners* Theorie liefert, im gleichen Verhältnis zueinander stehen wie die tatsächlichen Geschwindigkeitskonstanten, obwohl dies oft angenommen wurde.

6. Dissoziation und Assoziation von Jod und Brom

Die Assoziationen von Jod- und Bromatomen in Gegenwart eines dritten Körpers und die entgegengesetzten Reaktionen wurden von einer Anzahl von Autoren studiert. Wir wollen hier die Gl. (4) und (5) auf diese Reaktionen anwenden. Dazu müssen wir zuerst die Eigenschaften der Moleküle betrachten.

Die Energiekurven für Br_2 und J_2 für die bindenden Zustände, die vom Grundzustand der Atome ausgehen, werden schematisch in Abb. 2 gezeigt. Die Kurven für die Zustände $^1\Sigma^+_g$ und $^3\Pi_{1u}$ wurden beobachtet; von $^3\Pi_{2u}$ glaubt man aus theoretischen Gründen, daß es so wie in der Abbildung liegt. Der Zustand $^1\Sigma^+_g$ ist nicht entartet; die Zustände $^3\Pi_{1u}$ und $^3\Pi_{2u}$ sind doppelt entartet, so daß es in Wirklichkeit 5 bindende Potentialkurven gibt. Die Dissoziationsenergien vom Boden der Potentialkurve bis zur Asymptote sind in Tab. 1 angegeben, jene für die $^3\Pi_{2u}$-Zustände sind geschätzt[7,9].

[8] *E. Wigner*, J. Chem. Physics **5**, 720 (1937); **7**, 646 (1939).

[9] *R. S. Mulliken*, Phys. Rev. **57**, 500 (1940); außerdem: persönliche Mitteilung.

Tabelle 1. Dissoziationsenergien für Br_2 und J_2 in cm^{-1}

	$^1\Sigma^+_g$	$^3\Pi_{2u}$	$^3\Pi_{1u}$
Br_2	16065	3000	2251
J_2	12546	1600	658

Es erhebt sich nun die Frage, ob die Zustände $^3\Pi_{2u}$ und $^3\Pi_{1u}$ bei der Auswertung von n zu berücksichtigen sind. Wie in Abschnitt 3 angegeben, hängt dies davon ab, ob ein in einem dieser angeregten Zustände festgehaltenes Paar eher durch nachfolgende Stöße dissoziiert wird oder ob es dazu veranlaßt wird, in den Grundzustand überzugehen. Ein Übergang in den Grundzustand bedingt offenbar einen Wechsel in der Multiplizität; nichtsdestoweniger stellt die Koppelung nach *Russel-Saunders* keine allzu genaue Beschreibung der Situation in Brom und besonders in Jod dar, sondern es tritt eine beträchtliche Vermischung von Triplett- und Singlett-Charakter in den verschiedenen Zuständen auf. Daher sollte deswegen der Übergang nicht unmöglich sein, sondern die gesamte Änderung des Drehimpulses sollte relativ leicht durch Änderung in den Rotationszuständen der individuellen Moleküle oder des Systems als Ganzem kompensiert werden, so daß Verschiebungen von einem Elektronenzustand zu einem anderen nicht allzu schwer erfolgen sollten. Wie in Abschnitt 3 ersichtlich, erfordert sowohl ein Übergang in einen anderen Elektronenzustand als auch die Dissoziation aus einem gegebenen Elektronenzustand eine gewisse Aktivierungsenergie, der zweitgenannte Prozeß jedoch mehr. Deshalb darf man erwarten, daß er langsamer vor sich geht, soweit dieser Faktor in Frage kommt. Jedoch können spezielle Kräfte vorzugsweise einen Übergang von einem Elektronenzustand in einen anderen bewirken; so haben im Fall der Jodrekombination *Christie, Harrison, Norrish* und *Porter*[10] Anhaltspunkte dafür gefunden (s. S. 455 ihrer Veröffentlichung), daß der Übergang in einen anderen Elektronenzustand durch Stoß mit einem anderen Jodmolekül viel eher ausgelöst wird als durch Stoß mit einem inerten Gasatom. Auf alle Fälle scheint die Annahme vernünftig, daß Gleichgewicht zwischen den Elektronenzuständen erreicht wird und daß infolgedessen $n = 5$ ist, falls die Konzentration von J_2 nicht zu gering ist und bis kT vergleichbar mit der

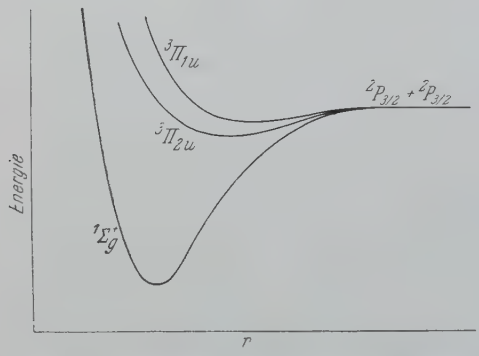


Abb. 2. Schematisches Diagramm für die Energiekurven der bindenden Zustände von Br_2 und J_2

Tiefe des flachen Minimums wird. Bei 300° K ist der Wert von kT gleich 208 cm^{-1}. Die Temperatur braucht nicht allzu viel höher zu werden, damit wir eine Abnahme des wirklichen Wertes von n für J_2 erwarten können. In der Tat kann der Wert für $n = 5$ sogar bei Raumtemperatur eine zu hohe Schätzung darstellen. In Br_2 würden wahrscheinlich höhere Temperaturen erforderlich sein, bevor der Wert von n kleiner als 5 wird.

Wenn $n = 5$ gesetzt wird, hat dies zur Folge, daß die Werte der anderen in den Gl. (4) oder (5) benützten Größen über die Elektronenzustände zu mitteln sind. Grundsätzlich wäre es besser, die Beiträge aller einzelnen Elektronenzustände zu addieren. Wir werden die Werte für die einzelnen Zustände einsetzen, sofern sie ermittelt worden sind; da aber der $^3\Pi_{2u}$-Zustand nicht beobachtet worden ist, verwenden wir die Werte für die anderen Zustände als eine Grundlage zur Abschätzung der Mittelwerte.

Unter den zur Charakterisierung der Potentialkurven benötigten Größen befinden sich auch jene, die in den Gl. (8) bis (11) auftreten. Die Werte von $h\nu$ und α_0 sind bei *Herzberg*[7] in cm^{-1} angegeben (in seiner Bezeichnungsweise sind es ω_e bzw. $2\,\omega_e x_e$). Mit ihnen führen wir die „Linearextrapolation" für ε_D aus, die mit den Werten in Tab. 1 verglichen werden kann; mit Hilfe der von *Herzberg* (z. B. in seiner Abb. 193) dargestellten Kurven leiten wir eine glaubhafte Vermutung hinsichtlich α_x ab. Die Werte von $\delta\varepsilon_v$ bei einer Energie kT unterhalb der Asymptote können dann aus den Gl. (8) und (9) erhalten und die Werte der entsprechenden übrigen Größen berechnet werden. Tab. 2 zeigt die erhaltenen Ergebnisse. Die Werte von $(r_m/r_e)^2$ sind nach der Abb. 201 von *Herzberg* geschätzt. Werte von $\delta\sigma$ der Gl. (7) sind in Tab. 3 als Funktion von μ angegeben.

Tabelle 2. Eigenschaften der Potential-Energie-Kurven für Br_2 und J_2 (ν_0 bezieht sich auf den Grundzustand, ν auf irgendeinen Zustand)

	Br_2			J_2		
	$^1\Sigma_g^+$	$^3\Pi_{1u}$	Geschätzter Durchschnitt	$^1\Sigma_g^+$	$^3\Pi_{1u}$	Geschätzter Durchschnitt
$h\nu$ (cm^{-1})	323,2	170,7		214,6	44,0	
α_0 (cm^{-1})	2,14	7,38		1,225	2,02	
ε_D (extrapol.) (cm^{-1})	24400,0	1970,0		18800,0	480,0	
α_{∞} (cm^{-1})	4,28	5,5		2,45	1,2	
$\delta\varepsilon_v$ (cm^{-1}) (298° K)	42,0	48,0	46,0	32,0	22,0	25,0
$\tau \cdot 10^{13}$(s) (298° K)	7,9	6,9	7,2	10,4	15,2	13,3
$\tau \cdot 10^{13}$(s) (*Steiner*, 500° K)	4,0					
$\tau\nu_0$	7,7	6,7	7,0	6,7	9,8	8,6
$(r_m/r_e)^2$			5,0			5,0

Tabelle 3. $\delta\sigma$ in Å als eine Funktion von μ in Atomgewichtseinheiten bei 293° K

μ	Br_2		J_2	
	$^1\Sigma^+_g$	$^3\Pi_{1u}$	$^1\Sigma^+_g$	$^3\Pi_{1u}$
4	2,5	2,2	3,2	4,7
25	0,99	0,86	1,3	1,9
100	0,49	0,43	0,65	0,95

Eine sorgfältige Studie über den Einfluß von Edelgasen als dritte Körper bei der Rekombination von Jodatomen wurde von *Christie*, *Harrison*, *Norrish* und *Porter*[10] ausgeführt. In einer früheren Arbeit[11] waren sie zur Ansicht gekommen, daß *Wigners* Berechnung[8] zwar eine zu hohe Schätzung der Geschwindigkeitskonstanten gab, der Gang für die verschiedenen Edelgase aber wie bei den experimentellen Ergebnissen war. Nachdem in der späteren Arbeit Korrektionen für verschiedene störende Einflüsse angebracht worden waren, erhielten sie die in Tab. 4 dargestellten Ergebnisse. Sie wurden mit *Wigners* Ergebnissen (die unter Annahme $n = 7$ neu berechnet wurden[11]) verglichen. Es wird nochmals darauf hingewiesen, daß in *Wigners* Berechnung der Effekt der Masse des dritten Körpers herausfällt. Bloß der verhältnismäßig geringfügige Effekt des zunehmenden Stoßquerschnitts bleibt, der der zunehmenden Größe der Edelgasatome zuzuschreiben ist. Die Gl. (5), die nach Meinung des Verfassers in Kombination mit Gl. (12) eine bessere Erklärung des Kollisionsmechanismus geben sollte, zeigt eine Abhängigkeit von $\mu^{-\frac{1}{2}}$. Offenkundig gibt es keine einfache Korrelation mit irgendeiner Version des Kollisionsmechanismus, und es wird notwendig sein, dies in einer weiteren Analyse zu klären.

Tabelle 4. Geschwindigkeitskonstante k_a für die Assoziationsreaktion $J + J + M \rightarrow J_2 + M$ in ml^2 Moleküle^{-2} s^{-1} ($\cdot 10^{32}$)

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$2\,k_a$ (exp.)	0,67	0,92	1,84	2,25	2,99
$2\,k_a$ (*Wigner*)	7,0	7,7	9,4	10,3	11,5
σ [exp., aus Gl. (5)]	1,1	1,9	3,1	3,9	4,9

Die Kräfte zwischen He und J_2 oder J sind sicherlich so klein, daß wir einen Kollisionsmechanismus voraussetzen und daher Gl. (5) an-

[10] *M. I. Christie, A. J. Harrison, R. G. W. Norrish* und *G. Porter*, Proc. Roy. Soc. [London] **A 231**, 446 (1955).

[11] *M. I. Christie, R. G. W. Norrish* und *G. Porter*, Proc. Roy. Soc. [London] **A 216**, 152 (1952).

wenden können. Setzt man $n = 5$ und benützt man die Resultate der Tab. 2 und die Gl. (12), (13) und (14), so findet man aus dem experimentellen Wert von k_a in Tab. 4, daß $\sigma = 1{,}1$ Å ist. Dieser Wert ist ziemlich klein und weist auf einen ziemlich niedrigen Wirkungsgrad der Zusammenstöße hin. Dies überrascht nicht[12], da Helium um so viel leichter als J ist. Wenn wir annehmen, daß He Translationsenergie auf ein individuelles J-Atom übertragen muß, um Schwingung in J_2 zu erregen, so stellen wir fest, daß ein in Bewegung befindlicher Körper von $^1/_{30}$ der Masse eines in Ruhe befindlichen maximal $^1/_8$ seiner kinetischen Energie auf den letzteren übertragen kann. Wenn wir an eine Übertragung der Schwingungsenergie auf Rotationsenergie denken, für die die reduzierte Masse (μ_0) von J_2 maßgebend ist, finden wir noch immer, daß eine bewegte Masse, die $^1/_{15}$ so schwer wie eine in Ruhe befindliche ist, höchstens $^1/_4$ ihrer kinetischen Energie übertragen kann. So ist der niedrige Wirkungsgrad überhaupt nicht überraschend.

Die in der gleichen Weise durchgeführte Berechnung von σ für die übrigen Edelgase gibt die in Tab. 4 angeführten Werte. Man sieht daraus, daß für die schwereren Gase σ etwas größer wird, als man erwarten sollte. Die Werte liegen nicht außerhalb des Bereiches des gaskinetischen Stoßdurchmessers, doch würde man im Energieübertragungsprozeß auch dann einen nicht zu guten Wirkungsgrad erwarten, wenn die Massen besser zueinander passen, als dies bei He der Fall ist. Man darf wohl das ziemlich große Anwachsen der rückgerechneten Werte von σ einem Beitrag des Komplexmechanismus zuschreiben. Betrachten wir beispielsweise den Fall des Argons. Der Wert von ε_M für ein Paar von J_2-Molekülen muß ungefähr 2,0 kcal sein, während der für ein Paar von Argonatomen etwa 0,25 kcal ist[13]. Nimmt man das geometrische Mittel, so schätzen wir, daß ε_M für $J_2 \cdot A$ rund 0,7 kcal ist und daß es für $J \cdot A$ nicht allzu verschieden sein sollte. Da man erwarten kann, daß a größer ist als σ und da, wie wir sehen werden, eine vernünftige Schätzung von δa bei 1 Å liegt, ersehen wir aus den Werten von $\delta\sigma$ in Tab. 3, daß bei Raumtemperatur der Komplexmechanismus sogar in diesem Falle zumindest von gleicher Bedeutung sein sollte wie der Kollisionsmechanismus.

Die Rekombination der Jodatome in Gegenwart von Benzol ist hingegen ein Beispiel für einen Fall, wo der Komplexmechanismus überwiegen sollte. Daß die Komplexbildung bedeutend ist, wird durch den großen Wert von $2\,k_a$[14a] angedeutet: 50 bis $100 \cdot 10^{-32}$ ml^2Moleküle$^{-2}s^{-1}$

[12] *O. Oldenberg*, Phys. Rev. **37**, 194 (1931).

[13] *O. K. Rice*, J. Chem. Physics **12**, 289 (1944). — Wir benützen den Wert von $-Ep$ bei den niedrigsten Temperaturen, dividieren durch 6, die Zahl der nächsten Nachbarn, und schätzen roh den Einfluß der entfernteren Nachbarn ab.

[14a] *E. Rabinowitsch* und *W. C. Wood*, J. Chem. Physics **4**, 497 (1936).

bei Raumtemperatur. In diesem Fall maßen *Atack* und der Verfasser die Dissoziationskonstante für den *van der Waals*-Komplex $J_2 \cdot C_6H_6$ in der Dampfmischung[3], so daß die experimentelle Geschwindigkeitskonstante mit den Gl. (1) und (2) verglichen werden konnte, wobei die Gl. (12), (13) und (14), aber nicht die Gl. (3) benützt wurden. Wenn man $n = 5$ und $(r_m/r_e)^2 = 5$ setzt und andere Größen von *Herzberg*[7] nimmt, ergibt dies $k_a = 33 \cdot 10^{-32}$ bei 293° K, was in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen steht. Aus der Gleichgewichtskonstante und ihrem Temperaturkoeffizienten wurde gefunden, daß das ΔH der Dissoziation 2,44 kcal je Mol ist; dies entspricht einem ΔE (was ungefähr das Gleiche wie $\varepsilon_M - kT/2$ ist) von 1,55 kcal je Mol bei der Versuchstemperatur von rund 450° K. Der Wert von a ist ungefähr 5 Å, der von δa (nach der früheren Bemerkung[3]) ist 0,7 Å.

Die wahrscheinlich allgemeine Bedeutung einer Komplexbildung wird durch die Beobachtung von *Russell* und *Simons*[14b] angedeutet, daß eine Beziehung zwischen der Assoziationskonstante für Jodatome und dem Siedepunkt des dritten Körpers zu bestehen scheint, denn je höher der Siedepunkt liegt, desto größer sind die Kohäsionskräfte nicht nur zwischen den Molekülen des dritten Körpers selbst, sondern auch zwischen einem dritten Körper und dem Jod.

Ein Fall von besonderem Interesse ist der von Jodmolekülen selbst als dritter Körper, für die k_a-Werte im Bereich von 470 bis $720 \cdot 10^{-32}$ ml^{2}Moleküle^{-2}s^{-1} angegeben worden sind[10, 15]. Dies sind ungefähr zehnmal so große Werte wie für Benzol. Ein solcher Faktor würde eine Aktivierungsenergie verlangen, die nur um ungefähr 1,5 kcal bei Raumtemperatur negativer wäre, wenn die Differenz dem *Boltzmann*-Faktor zuzuschreiben ist. Aus der Arbeit von *Atack* und *Rice* folgt aber, daß die Bildungswärme des $J_2 \cdot J_2$-Komplexes nur ungefähr 0,8 kcal größer ist als die des Benzolkomplexes und daß sein K_M nur 1,6mal so groß wie das von $J_2 \cdot C_6H_6$ bei Raumtemperatur ist. Wir müssen wahrscheinlich das große k_a einer besonderen Stabilität von J_3 (die eine Differenz zwischen ε_D und ε'_D verursacht) zuschreiben, wie von *Christie*, *Harrison*, *Norrish* und *Porter*[10] vermutet wurde. Eine Berechnung von *Rollefson* und *Eyring*[16] weist darauf hin, daß Valenzkräfte die Ursache einer Dissoziationsenergie des J_3 von vielleicht 2,5 kcal sein könnten. Diese würde wahrscheinlich — zumindest zum Teil — der Dissoziationsenergie hinzuzufügen sein, die den *van der Waals*-Kräften entspringt. Die Valenzkräfte aber würden für verschiedene Konfigurationen verschieden sein, während die *van der Waals*-Kräfte nicht viel von der Konfiguration

---

[14b] *K. E. Russell* und *J. Simons*, Proc. Roy. Soc. [London] **A 217**, 272 (1953).

[15] *D. Britton*, *N. Davidson*, *W. Gehmann* und *G. Schott*, J. Chem. Physics **25**, 804 (1956).

[16] *G. K. Rollefson* und *H. Eyring*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 170 (1932).

abhängen würden. Da eine spezielle Anordnung eine niedrige Entropie bedeutet, die teilweise dem Effekt des *Boltzmann*-Faktors entgegenwirken würde, müssen wir entweder die Eigenschaften der speziellen Konfiguration, wenn sie stark begünstigt ist, betrachten oder, wenn dies nicht der Fall ist, eine mittlere Bildungswärme für die verschiedenen Konfigurationen ansetzen. Es verdient festgestellt zu werden, daß die von *Rollefson* und *Eyring* diskutierte Potential-Energie-Kurve ein Maximum hat, so daß die Dissoziation des Komplexes eine Aktivierungsenergie erfordert, die größer als seine Dissoziationsenergie ist; diese Aktivierungsenergie kann bis zu 5 kcal betragen, wenn die Dissoziationsenergie 2,5 kcal ist. Wenn der Komplex eine beschleunigende Wirkung auf die Assoziation von Jodatomen haben soll, muß er nahezu in Gleichgewichtsmengen vorhanden sein; dies bedeutet, daß die Reaktion $J_3 + M \rightarrow J_2 + J + M$, die eine Aktivierungsenergie von ungefähr 5 kcal hat, schneller vor sich gehen muß als die Reaktion $J_3 + J \rightarrow 2\,J_2$, die wahrscheinlich keine Aktivierungsenergie hat. Die Aktivierungsenergie bringt einen *Boltzmann*-Faktor mit sich, der bei Raumtemperatur von der Größenordnung von $e^{-8,5}$ oder ungefähr $2 \cdot 10^{-4}$ sein wird. Dieser wird teilweise durch die der Reaktion $J_3 + M$ entsprechenden Faktoren $\tau\nu_0 = (h\nu_0/\delta\varepsilon_v)$ und $(r_m/r_e)^2$ ausgeglichen; anderseits dürfte die Reaktion $J_3 + M$ bedeutend weniger wirksam sein als die Reaktion $J_3 + J$. Wir müssen vermutlich annehmen, daß die letztere Stoß für Stoß eine etwa 10^3mal höhere Wirksamkeit besitzt. Da *Christie*, *Harrison*, *Norrish* und *Porter* scheinbar zuweilen Verhältnisse von Jodatomen zu M hatten, die größer waren als 1 Teil in 10^3, kann man erwarten, auf einige Effekte zu stoßen, die auf den Mangel an Gleichgewicht zurückzuführen sind, doch scheinen sie nicht beobachtet worden zu sein.

Die Rekombination von Bromatomen in Gegenwart eines gegebenen dritten Körpers geht mit ungefähr derselben Geschwindigkeit oder ein wenig langsamer vor sich als die Rekombination von Jodatomen. Br_2 scheint als dritter Körper in der Bromatom-Rekombination nicht von so besonderer Wirksamkeit zu sein[17], im Gegensatz zu J_2 bei der Jodatom-Rekombination, doch wurden Versuche nur bei hohen Temperaturen ausgeführt.

In den letzten Jahren wurden Temperaturkoeffizienten für die Brom- und Jodreaktionen in einer Anzahl inerter Gase gemessen. Dies wurde ausgeführt für die Assoziationen aus Atomen im Bereich niederer Temperaturen nach der Blitzphotolysenmethode[14b, 18] und für die Dissoziationen der Moleküle im Hochtemperaturbereich nach der Stoßwellenmethode[15, 17]. Diese letztere gab im allgemeinen sehr niedrige Aktivierungsenergien, die

[17] *H. B. Palmer* und *D. F. Hornig* J. Chem. Physics **26**, 98 (1957).

[18] *R. L. Strong*, *J. C. W. Chien*, *P. E. Graf* und *J. E. Willard*, J. Chem. Physics **26**, 1287 (1957).

großen negativen Aktivierungsenergien für die Dissoziation entsprechen; es scheint wahrscheinlich, daß sie auf experimentellen Fehlern beruhen, und deshalb werden sie hier nicht betrachtet. Jedoch passen die Ergebnisse aus dem mittleren Temperaturbereich der Stoßwellenmethode gewöhnlich gut zu den Messungen im Bereich der niederen Temperaturen und können einige Bedeutung haben, auch wenn ein Fehler in der hohen Temperatur von, sagen wir, 3%, der im Bereich der Möglichkeit liegt[17], sie sehr stark verändern würde. Die für die scheinbare Aktivierungsenergie der Assoziation ε_a erhaltenen Werte wurden aus der Gleichung

$$d \ln k_a/dT = \varepsilon_a/kT^2$$

berechnet und in Tab. 5 wiedergegeben.

Wir bemerken zuerst, daß sogar im Fall des He. für das der Komplexmechanismus ohne Bedeutung ist, eine beträchtliche scheinbare negative Aktivierungsenergie vorhanden ist. Diese muß sich aus einer Abnahme von n und σ mit der Temperatur ergeben, wie in Abschnitt 3 und am Beginn des vorliegenden Abschnittes erörtert wurde.

In den übrigen Fällen erscheint der Temperaturkoeffizient etwas größer, als er auf Grund der Bildungswärme des Komplexes vorauszusehen wäre. Mit Ar, O_2 und N_2 als dritten Körpern wird sowohl der Kollisionsmechanismus als auch der Komplexmechanismus maßgebend sein. Der Kollisionsmechanismus kann, wie eben bemerkt, einen negativen Aktivitätstemperaturkoeffizienten besitzen, und zwar wegen der Variation von n und σ; doch wenn n im Fall des J_2 bei etwa Raumtemperatur abnimmt, sollte er im Fall von Br_2 bis zu viel höheren Temperaturen nicht abnehmen, und zwar wegen der höheren Dissoziationsenergien der schwach bindenden Elektronenzustände (außer der sehr seichte $^3\Pi_{1u}$-Zustand ist schon bei Raumtemperatur vollständig unwirksam für J_2 und man beobachtet nur den Effekt der etwas tiefer liegenden Kurven). Im Fall des Komplexmechanismus würde nicht nur die Bildungsenergie des Komplexes zu einem negativen Temperaturkoeffizienten beitragen, sondern auch eine Abnahme des n auftreten und der in Abschnitt 2 diskutierte Effekt würde im Bereich höherer Temperaturen bedeutungsvoll. Wenn allerdings der dritte Körper an das reagierende Molekül über ein größeres Zeitintervall gebunden bleibt, wäre keine große Abnahme in der Wirksamkeit des Prozesses, d. h. keine große Abnahme des Effektivwertes von σ mit steigender Temperatur zu erwarten. Sogar im Fall von J_2 in Benzol scheint die scheinbare negative Aktivierungsenergie ein wenig groß, denn das ΔE der Dissoziation des $J_2 \cdot C_6H_6$-Komplexes (entsprechend $\varepsilon_M - \frac{1}{2} kT$) ist nur 1,5 kcal (es könnte natürlich für den $J \cdot C_6H_6$-Komplex etwas größer sein) und es tritt der Faktor δr aus Gl. (13) ebenso wie der Faktor δa in dem Endausdruck für k_a auf. Jeder davon ist proportional zu $T^{1/2}$, und das gibt von jedem einen positiven Beitrag von $kT/2$ zu ε_a.

Tabelle 5. Scheinbare Aktivierungsenergien für Assoziation in kcal je Mol

Reaktion	Temp.-Bereich (°K)	$-\varepsilon_a$	Lit.
Br in Ar	300— 430	2,0	18
	430—1670	1,7	17, 18
Br in O_2	300— 430	1,2	18
J in He	293— 400	1,5	14b
	293—1300	1,3	10, 15
J in Ar	293— 400	2,1	14b
	300— 430	1,4	18
	293—1300	1,5	10, 15
J in N_2	293— 400	2,0	14b
	293—1300	1,7	14b, 15
J in O_2	293—1275	1,8	14b, 15
J in CO_2	293— 400	2,0	14b
	293—1120	2,2	14b, 15
J in Cyclohexan	293— 400	1,8	14b
J in Benzol	293— 400	2,4	14b
J in J_2	293—1300	$\geq 3{,}4$	15

Der Temperaturkoeffizient für Bromatome in Argon scheint vergleichsweise ein wenig mehr negativ als zu erwarten wäre, da n nicht so schnell wie für Jod variiert und die Bindungskraft zwischen einem dritten Körper und Br geringer sein sollte. Im allgemeinen scheinen die Temperaturkoeffizienten aber nicht zu weit von der Erwartung zu liegen und eine eingehende Diskussion sollte wahrscheinlich bis zum Vorliegen sicherer experimenteller Ergebnisse aufgeschoben werden.

Die negativen Temperaturkoeffizienten haben zu der Vorstellung geführt[17] (wie in der Tat früher geäußert wurde[19]), daß die Dissoziationsgeschwindigkeit proportional zu der Zahl von Komplexen $Br_2 + Ar$ ist, die ohne Rücksicht auf die Verteilung unter die einzelnen Freiheitsgrade so viel Energie besitzen, als für die Dissoziation des Br_2-Moleküls notwendig ist. Dies veranlaßt die Einführung eines Terms T^{-s+1}, wo s die Zahl der Freiheitsgrade ist, unter denen sich die Energie verteilt. Dies kann aber weder die Besonderheit des Brom-Argon-Systems erklären, noch ist es mit allgemeinen Prinzipien verträglich[20a], denn es gibt viel mehr Wege, auf denen der Komplex wieder in $Br_2 + Ar$ zerfallen kann, als für den Zerfall in $2\,Br + Ar$, wofür eine spezielle Energieverteilung nötig ist. Daher kann die Zahl von Komplexen $Br_2 + Ar$ mit genügender Energie nicht geschwindigkeitsbestimmend sein. Tatsächlich hängt die Möglichkeit, daß die Energie des Komplexes wieder so verteilt wird, daß

[19] *G. Careri*, Nuovo Cimento **6**, 94 (1949); **7**, 155 (1950), J. Chem. Physics **21**, 749 (1953).

[20a] *O. K. Rice*, J. Chem. Physics **21**, 750 (1953).

das Br_2 dissoziiert, sehr stark von dem Überschuß über die Mindestenergie in dem System ab, und dies führt eine Temperaturabhängigkeit ein, die, wie aus der Theorie des unimolekularen Zerfalls[20b] ersichtlich ist, gerade den T^{-s+1}-Faktor ausschaltet, falls die Wiederverteilung der Energie einer Gleichgewichtseinstellung entspricht. Es soll noch festgestellt werden, daß die Reaktion des Komplexes $Br_2 + Ar$ analog zum Zerfall eines angeregten komplizierten Moleküls bei hohen Drucken behandelt werden kann, weil bei diesen das angeregte Molekül eine wahrscheinlichere Alternative gegenüber dem Zerfall hat (nämlich eine Desaktivierung durch Zusammenstoß), ebenso wie das System $Br_2 + Ar$ eine wahrscheinlichere Alternative zu der Reaktion hat, die $2\,Br + Ar$ gibt. Nur bei niedrigen Drucken, wo Desaktivierung durch Zusammenstoß unwahrscheinlich ist, hängt die Zersetzungsgeschwindigkeit von der Anzahl der Komplexe ab, die genügend Energie für die Dissoziation besitzen, da alle diese dissoziieren werden. Nur dann tritt der Faktor T^{-s+1} auf. Fälle dieser Art sollen in Abschnitt 8 betrachtet werden.

7. Rekombinationen von H-Atomen

Die Rekombination von Wasserstoffatomen bei Raumtemperatur $2\,H + H_2 \longrightarrow 2\,H_2$ wurde vom Verfasser bereits betrachtet[20], wobei $\sigma = 2{,}7$ Å gefunden wurde. Dabei wurde jedoch $kT/\delta\varepsilon_v = 1$ gesetzt, während nach Abb. 51 von *Herzberg*[7] 0,4 ein besserer Wert zu sein scheint. Auch scheint Abb. 50 von *Herzberg* anzudeuten, daß $r_m = 2{,}5$ Å anstatt 4,5 Å ist. Andererseits entspricht der benützte Wert der Geschwindigkeitskonstanten $2{,}5 \cdot 10^{-32}$ ml^2 Moleküle^{-2}s^{-1} wahrscheinlich in Wirklichkeit $2\,k_a$. Eine Nachrechnung ergäbe jetzt $\sigma = 5{,}3$ Å, was sehr groß erscheint. Gemäß den Angaben von *Smallwood*[21], dessen Methode die direkteste war, sollte σ nicht größer als 1,1 Å sein, was recht plausibel wäre. Andererseits würde sein Wert von $2\,k_a = 4{,}7 \cdot 10^{-32}$ für $3\,H \longrightarrow H_2 + H$ sogar noch größere Werte von σ erfordern. Obwohl dieser Prozeß zweifellos sehr wirksam wäre, sind σ-Größen von 7 bis 8 Å nicht zu erwarten. Wenn dieses Ergebnis richtig ist, scheinen wir zu dem Schluß gezwungen, daß r_m größer als 2,5 Å ist und daß die interatomaren Kräfte einen größeren Bereich haben, als jetzt angesetzt wird.

Eine Rekombination von Atomen bewirkt schließlich das Nachleuchten von aktivem Stickstoff[22]. Dies wurde an anderer Stelle erörtert[23] und soll hier nicht wiederholt werden.

[20b] *O. K. Rice* und *H. C. Ramsperger*, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1617 (1927).

[21] *H. M. Smallwood*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1542 (1934).

[22] *J. Berkovitz*, *W. A. Chupka* und *G. B. Kistiakowsky*, J. Chem. Physics **25**, 457 (1956).

[23] *O. K. Rice*, Proc. IXth Internat. Astronaut. Congress, Amsterdam, August, 1958; S. 9. Springer, Wien, 1959.

8. Zersetzung von F_2O und F_2O_2

Koblitz und *Schumacher*[24] studierten die Zersetzung von F_2O und fanden, daß es sich bei niederen Drucken um eine unimolekulare Reaktion handelt, wobei nach jedem aktivierenden Stoß Reaktion eintritt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt hat daher die Form:

$$AB + M \rightarrow AB^* + M,$$

wobei A und B die Bruchstücke darstellen, in die das Molekül gegebenenfalls zerfällt, und AB* ein aktiviertes Molekül ist.

Betrachten wir die Reaktion nun für den Fall, daß das Gleichgewicht

$$AB \rightleftharpoons A + B$$

besteht. Die Geschwindigkeit, mit der der Übergangszustand von links nach rechts überschritten wird, dividiert durch die Konzentration von AB, sei $k_{d,\,eq}$ genannt und, wenn die Rotationseffekte vernachlässigt werden können (was durch das zusätzliche Subskript $_0$ angedeutet wird), wäre sie im klassischen Fall gegeben durch die Gleichung

$$k_{d,\,eq,\,0} = \nu_0\,(f_m/f_0)\cdot e^{-\varepsilon_D/kT}, \tag{15}$$

wo ν_0 die Frequenz der Bindung ist, die auseinanderbricht, oder der Normalschwingung, die mit dieser Bindung am ehesten assoziiert ist, während f_m/f_0 das Verhältnis (oder effektive Verhältnis[2b]) der Zustandssummen des aktivierten Komplexes zu denen des normalen Moleküls für die anderen Freiheitsgrade ist. Gl. (15) kann auf jeden Rotationszustand j angewendet werden, vorausgesetzt, daß ε_D durch $\varepsilon_{D,j}$ ersetzt wird, das gleich ε_D ist, vermindert um die Differenz zwischen dem Rotationspotential des Moleküls in seinem Normalzustand bzw. in seinem aktivierten Zustand[2b]. Dies ist dann über alle Rotationszustände zu mitteln, und so ergibt sich, wenn nur zwei Rotationsfreiheitsgrade zu berücksichtigen sind, daß die rechte Seite der Gl. (15) mit dem Verhältnis I_m/I_e der betreffenden Trägheitsmomente zu multiplizieren ist [dies gibt den Faktor $(r_m/r_e)^2$ im zweiatomigen Fall]. So haben wir

$$k_{d,\,eq} = \nu_0\,(f_m/f_0)\,(I_m/I_e)\cdot e^{-\varepsilon_D/kT}. \tag{16}$$

Bei hohen Drucken gibt dies die wirkliche Reaktionsgeschwindigkeit, doch bei niedrigen Drucken wird der Übergangszustand auch von den Paaren von links nach rechts überschritten, die gerade aus einem Stoß der Bruchstücke A und B entstanden sind und, da ihre Energie nicht abgeführt wurde, jetzt neuerlich dissoziieren. Bei sehr niedrigen Drucken zählen daher nur dann Überschreitungen des Übergangszustandes, wenn

[24] *W. Koblitz* und *H.-J. Schumacher*, Z. physik. Chem. **B 25**, 283 (1934).

innerhalb der mittleren Zeit, in der die Teile des Moleküls aus einer relativ entfernten Lage sich auf den geringsten Abstand nähern und wieder in den Übergangszustand vor der Dissoziation übergehen, ein Stoß mit einem M vorangegangen ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist für jede Rotationsquantenzahl ebenso wie im Fall von zwei Atomen durch Gl. (15) gegeben, wenn man mit der Wahrscheinlichkeit multipliziert, daß der Stoß in dem eben charakterisierten Intervall τ_j, d. i. innerhalb der mittleren Lebensdauer des angeregten Moleküls, stattgefunden hat. Wenn τ_j und f_m/f_0 unabhängig von j sind, kann wieder über j gemittelt werden, was wieder (da der Effekt von j derselbe wie zuvor ist) zu einer einfachen Multiplikation des Ausdrucks mit I_m/I_e führt.

Im allgemeinen können wir daher schreiben:

$$k_d = 4\,\pi \cdot \sigma^2\,(kT/2\,\pi\mu)^{1/2}\,\tau\,\nu_0\,(f_m/f_0)\,(I_m/I_e) \cdot e^{-\varepsilon_D/kT}, \qquad (17)$$

wo τ ein Mittelwert ist.

Bei sehr niedrigen Drucken kann man $k_{d,\,j}$ (für Moleküle, die einen gegebenen Wert von j haben) auch ableiten aus der Zahl der Zusammenstöße (je Volumseinheit und Zeiteinheit und bei Einheitskonzentration der betreffenden Moleküle), die Moleküle erzeugen, die eine größere Energie als ε_D haben. Diese Zahl nimmt man gleich groß an wie die Desaktivierungsgeschwindigkeit im Aktivierungsgleichgewicht, die man unter der Voraussetzung ausrechnet, daß jedes Molekül mit größerer Energie als ε_D bei jedem Zusammenstoß genug Energie verliert, um desaktiviert zu werden: eine Voraussetzung, die plausibel für ein ausreichend kleines Molekül ist. Das bedeutet, daß $k_{d,\,j}$ gleich der Stoßzahl mal dem Bruchteil von Molekülen ist, die im Gleichgewicht Schwingungsenergien größer als $\varepsilon_{D,\,j}$ besitzen. Man erhält:

$$k_{d,\,j} = 4\,\pi\,\sigma^2\,(kT/2\,\pi\mu)^{1/2}\,(\varepsilon_{D,\,j}/kT)^{s-1}\,[(s-1)!]^{-1}\,e^{-\varepsilon_{D,\,j}/kT}, \qquad (18)$$

wobei man annimmt, daß die Energie unter s klassische, harmonische Schwingungs-Freiheitsgrade aufgeteilt ist. Da der mittlere Betrag der Rotationsenergie gewöhnlich viel geringer als ε_D ist, können wir in den Faktoren vor der e-Potenz $\varepsilon_{D,\,j}$ durch ε_D ersetzen und wie vorher über j mitteln, wobei wir erhalten:

$$k_d = 4\,\pi\sigma^2\,(kT/2\,\pi\mu)^{1/2}\,(I_m/I_e)\,(\varepsilon_D/kT)^{s-1}\,[(s-1)!]^{-1} e^{\varepsilon_D/kT}. \qquad (19)$$

Bei Vergleich von Gl. (17) mit Gl. (19) ergibt sich τ, die mittlere Lebensdauer der aktivierten Moleküle, wenn sie durch keinen Zusammenstoß gestört werden, zu:

$$\tau = \nu_0^{-1}\,(f_m/f_0)^{-1}\,(\varepsilon_D/kT)^{s-1}\,[(s-1)!]^{-1}. \qquad (20)$$

Dies konnte aus der Theorie der unimolekularen Reaktionen abgeleitet werden, die den Abfall der Geschwindigkeitskonstante mit dem Druck

gibt, doch ist der gegenwärtige Vorgang besonders geeignet, um einen Mittelwert zu erhalten.

Die meisten unimolekularen Reaktionen haben sogenannte „starre" aktivierte Komplexe[25]; dies bedeutet, daß $f_m/f_0 = 1$ ist, doch in einem Fall mit so wenig Atomen wie bei F_2O scheint es wahrscheinlich, daß ein „lockerer" aktivierter Komplex existiert, in dem eine der Schwingungen beinahe, wenn nicht gänzlich, in eine freie Rotation verwandelt ist. Auf Grund der Annahme, daß die Schwingung niedrigster Frequenz (490 cm^{-1}) sich in eine Rotation von FO mit einem interatomaren Abstand von 1,5 Å verwandelt, schätzen wir $f_m f_0 \sim 30$. *Koblitz* und *Schumacher* fanden, daß $\varepsilon_D = 40{,}6$ kcal ist; die Reaktionstemperatur war etwa 530° K. Dann erhalten wir, wenn wir $\nu_0 = 3 \cdot 10^{13} s^{-1}$ setzen, $\tau \approx 8 \cdot 10^{-13}$ s, und $\tau\,(kT/2\,\pi\mu)^{1/2}$ ist etwa 2 Å.

Aus der Stoßzeit beim höchsten untersuchten Druck und aus der Tatsache, daß die Reaktion keine Tendenz zeigte, in das für hohe Drucke charakteristische Verhalten überzugehen, schätzten *Koblitz* und *Schumacher*, daß τ kleiner ist als 10^{-12} s. Es ist von Interesse festzustellen, daß unsere Schätzung falsch ausgefallen wäre, wenn wir den Faktor f_m/f_0 nicht entsprechend berücksichtigt hätten.

Es wäre denkbar, daß sich F_2O über einen *van der Waals*-Komplex zersetzt. In diesem Fall wäre der normale Ausdruck für die Geschwindigkeit der Reaktion unter der Annahme klassischer Mechanik sehr ähnlich der Gl. (4):

$$k_d = 4\,\pi\,a^2\,\delta a \cdot e^{\varepsilon_M/kT} \nu_c\,(f_m/f_0)\;(I_m/I_e) \cdot e^{-\varepsilon_D/kT}. \qquad (21)$$

F_2O siedet aber bei ungefähr 130° K, daher wird ε_M ungefähr 0,5 kcal je Mol betragen. Bei 500° K wird man dann in der Gegend sein, wo Gl. (21) ihre Gültigkeit verliert, und man darf keinen hohen Beitrag von *van der Waals*-Komplexen erwarten, obwohl sogar δa wahrscheinlich nicht viel kleiner als $\tau\,(kT/2\,\pi\,\mu)^{1/2}$ sein wird.

Gl. (19) wurde (ohne Faktor I_m/I_e) von *Koblitz* und *Schumacher* benützt, um k_d zu bestimmen, wobei sie $\sigma = 4{,}5$ Å setzten, und der berechnete Wert war etwa sechs- oder siebenmal kleiner als der mit M = F_2O beobachtete. *Koblitz* und *Schumacher* dachten, daß diese Diskrepanz von einer möglichen Ungenauigkeit im Temperaturkoeffizienten herrührte und daher auch in ε_D, da eine Änderung von ε_D eine große Änderung in dem Faktor vor der e-Potenz verursacht. Doch wurden zusätzlich zu I_m/I_e von *Koblitz* und *Schumacher* mehrere Faktoren vernachlässigt, weil man auch der Quantisierung des Moleküls und der Anharmonizität Rechnung tragen sollte.

Der Effekt der Quantisierung kann schnell bestimmt werden. Nehmen

[25] *R. A. Marcus* und *O. K. Rice*, J. Phys. Coll. Chem. **55**, 894 (1951).

wir an, die Schwingungsfrequenzen seien ν_1, ν_2 und ν_3 und ν_c sei eine so niedrige Frequenz, daß die klassische Formel für die Aktivierungsgeschwindigkeit ohne nennenswerten Fehler gilt. Da der aktivierte Zustand des Moleküls ein Zustand hoher Energie ist und eine beträchtliche Zahl von Energiestufen der drei Freiheitsgrade daran beteiligt ist, kann man ruhig annehmen, daß das Verhältnis der Dichte der Energiestufen im Vergleich zur Dichte, die existieren würde, wenn alle Frequenzen gleich ν_c wären, gegeben ist durch $\rho^* = \nu_c{}^3/\nu_1\nu_2\nu_3$ (vgl. *Marcus* und *Rice*[25]). Das Verhältnis der Zahl der tatsächlich besetzten Energieniveaus des nichtaktivierten Moleküls zur Zahl jener, die wirklich besetzt wären, wenn die Frequenzen alle gleich ν_c wären, wird durch das Verhältnis der Schwingungszustandssummen

$$\rho_0 = Q_{\nu_1} Q_{\nu_2} Q_{\nu_3} / Q_{\nu_c}$$

gegeben, wobei

$$Q_\nu = e^{-h\nu/2\,kT} \cdot e^{h\nu/kT} (e^{h\nu/kT} - 1)^{-1} \tag{22}$$

ist; da ν_c sehr klein ist, gilt

$$Q_{\nu_c} = kT/h\,\nu_c. \tag{23}$$

Um Gl. (19) für den Quantisierungseffekt zu korrigieren, müssen wir sie mit

$$\rho^*/\rho_0 = (kT)/^3h^3\,\nu_1\,\nu_2\,\nu_3\,Q_{\nu_1}\,Q_{\nu_2}\,Q_{\nu_3} \tag{24}$$

multiplizieren. Da Gl. (24) temperaturabhängig ist, ändert dies den Wert von ε_D, das 41,8 kcal wird. Wenn dies in die korrigierte Gleichung eingesetzt wird, findet man, daß der vorher berechnete Wert von k_d mit etwa 0,6 zu multiplizieren ist.

Sowohl die Anharmonizität als auch der Faktor I_m/I_e wirken sich aber in der anderen Richtung aus. In einem so kleinen Molekül, wie es F_2O ist, sind zweifellos alle Normalschwingungen eng mit dem Dissoziationsvorgang verbunden und man nimmt vernünftigerweise an, daß die Konvergenz jeder der Schwingungen bei der gleichen Energie auftritt. Nehmen wir an, daß die Konvergenz gleichförmig ist, d. h. daß die Differenz zwischen benachbarten Energieniveaus eine lineare Funktion der Quantenzahl ist. Wenn dann die zur Dissoziation des Moleküls nötige Energie zwischen den Freiheitsgraden gleich aufgeteilt wird, wird die Dichte der Energieniveaus in jedem Freiheitsgrad um einen Faktor $(^3/_2)^3 = 3{,}4$ gegenüber der Dichte in der Nähe des Grundzustandes erhöht. Die Konvergenz kann bei niedriger Energie weniger schnell erfolgen, doch wenn die Energie ungleichmäßig zwischen den verschiedenen Freiheitsgraden verteilt wird, ist der Faktor etwas größer. Wir schätzen, daß die rechte Seite der Gl. (19) mit einem Faktor der Größenordnung 3 multipliziert werden muß.

Das Verhältnis I_m/I_e wird wahrscheinlich nicht so groß sein wie das Verhältnis $(r_m/r_e)^2$ für zweiatomige Moleküle. Wir schätzen $I_m/I_e = 3$. Endlich gibt es einen weiteren Faktor von 2, da es fast sicher scheint, daß es sich um eine Reaktionskette dieser Länge handelt, indem jede anfängliche Zersetzung eines F_2O-Moleküls eine zweite induziert.

Wenn diese verschiedenen Effekte in Rechnung gezogen werden, sieht man, daß die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und theoretischen Werten von k_d in der Tat sehr zufriedenstellend wird.

Es ist selbstverständlich, daß unsere Schätzung von τ durch alles, was Gl. (19) beeinflußt, ebenfalls beeinflußt wird. Von den Korrektionen der Theorie von *Koblitz* und *Schumacher*, die oben erwähnt wurden, ist das Verhältnis I_m/I_e bereits in Gl. (19) berücksichtigt und die Kettenlänge von 2 berührt τ nicht. Die Quantisierung und die Anharmonizität wirken in entgegengesetzter Richtung, der Nettoeffekt verändert τ um einen Faktor von 1.8, so daß es $1{,}4 \cdot 10^{-12}$ s wird. Eine weitere Korrektion ist aber nötig, denn auch in Gl. (17) muß die Quantisierung der Schwingung mit Frequenz ν_0 berücksichtigt werden, indem man durch das Verhältnis der quantentheoretischen zur klassischen Zustandssumme (die letztere ist $= kT/h\,\nu_0$) dividiert. Mit $\nu_0 = 3 \cdot 10^{13}\mathrm{s}^{-1}$ wird dieser Divisor etwa 0.75. Das Endresultat ist dann, daß τ gleich $1{,}1 \cdot 10^{-12}$s wird, was beinahe dasselbe wie früher ist, bevor irgendwelche Korrekturen angewendet wurden.

Der Fall von F_2O_2 ist in einiger Hinsicht ähnlich dem von F_2O, doch gibt es sechs Schwingungsfreiheitsgrade anstatt drei, was die Lebensdauer eines angeregten Moleküls so groß macht, daß nur unterhalb der experimentell erreichten Drucke die Zeit zwischen den Zusammenstößen die mittlere Lebensdauer übersteigt. *Schumacher* und *Frisch*[26] wendeten die klassische Theorie unimolekularer Reaktionen an und schlossen, daß eine Erklärung des Abfalls der Geschwindigkeitskonstante mit dem Druck möglich wäre, wenn der effektive Kollisionsdurchmesser 7 Å ist. Es scheint wahrscheinlich, daß die Situation schlechter sein wird, wenn die verschiedenen Korrektionen angebracht werden. Obwohl die Frequenzen ein wenig niedriger als im Fall von F_2O sein mögen ist die Temperatur der Reaktion (etwa 230° K) viel niedriger und die Quanteneffekte werden bedeutender sein. Unter der Annahme von drei Frequenzen mit $h\nu/kT = 5$ und drei mit $h\nu/kT = 2{,}5$ wäre der Bruchteil der aktiven Moleküle mit 0,07 zu multiplizieren. Die Anharmonizität andererseits wird wahrscheinlich weniger wirksam sein, hauptsächlich weil einige der Schwingungen zu einer viel höheren Energie als der Aktivierungsenergie konvergieren werden, und auch der Wert von I_m/I_e wird nicht so groß sein wie im Fall von F_2O. Als rohe Schätzung kann man annehmen, daß

[26] *H.-J. Schumacher* und *P. Frisch*, Z. physik. Chem. **B 37**, 1 (1937).

Gl. (19) mit einem Faktor von vielleicht 0,2 bis 0,3 zu multiplizieren sein wird, so daß σ beträchtlich größer als 7 Å sein muß. Da aber die Angaben in dem intermediären Druckbereich liegen, wird es vor einer endgültigen Schlußfolgerung notwendig sein, die Theorie der unimolekularen Reaktionen anzuwenden, vielleicht in der Art der von *Marcus* und *Rice*[2b] angegebenen Methode.

Die Zersetzung von Ozon hat auch gewisse Ähnlichkeiten zu der des F_2O, doch ist die Geschwindigkeit sehr gering[27], was darauf hinweist, daß ein nicht adiabatischer Übergang in Frage kommen kann. Dies wurde an anderer Stelle diskutiert[23].

Danksagung

Der Verfasser wünscht, den Professoren *R. S. Mulliken*, *J. Franck*, *H. Sponer* und *S. H. Bauer* für wertvolle Diskussionen und Korrespondenz zu danken. Er dankt ebenso Prof. *F. Hecht* für die Übersetzung des Manuskriptes ins Deutsche. Er ist auch Dr. *F. Kohler*, der das ganze Manuskript gelesen und viele wertvolle Vorschläge gemacht hat, sehr dankbar.

---

[27] *S. W. Benson* und *A. E. Axworthy*, jr., J. Chem. Physics **26**, 1718 (1956)

Eine einfache Deuteriumaustauschmethode als Hilfsmittel bei der infrarotspektroskopischen Untersuchung von Molekülstrukturen

Von

H. Hoyer

Farbenfabriken Bayer A. G., Leverkusen

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 26. März 1959)

Der infrarotspektroskopische Nachweis des Deuteriumaustauschs in X—H-Bindungen kann unter Verzicht auf die Isolierung der deuterierten Verbindung beträchtlich vereinfacht werden, wenn man eine Quarzküvette als Gefäß für den Deuteriumaustausch benutzt.

Im Verlauf der infrarotspektroskopischen Aufklärung von Molekülstrukturen kommt es vor, daß eine Unsicherheit über die Zuordnung von Banden im 3 μ-Gebiet auftritt, die dadurch hervorgerufen wird, daß die Absorptionen der dort liegenden XH-Valenzschwingungen verschiedener chemischer Gruppen sich nicht durch selbständige Maxima zu erkennen geben, sondern infolge von Bandenüberlagerungen ein gemeinsames Maximum besitzen. Das Infrarotspektrum des o-Nitrophenols z. B. hat diese Eigenschaft. Die Valenzschwingung der Hydroxylgruppe dieser Verbindung fällt in das Gebiet der CH-Valenzschwingungen.

Eine Schwierigkeit solcher Art bei der Deutung eines Spektrums kann man bekanntlich überwinden durch teilweise Deuterierung des Moleküls. Da durch Deuteriumeinführung in eine X-H-Bindung die Valenzschwingung dieser Bindung um $\sim\sqrt{2}$ nach tieferen Frequenzen verschoben wird, läßt sich z. B. beim o-Nitrophenol die störende Überlagerung beseitigen entweder durch vollständige Deuterierung des Moleküls im Kern allein oder durch Deuterierung in der Hydroxylgruppe allein. Die Darstellung von Verbindungen mit CD-Bindungen ist schwierig.

Der Routineweg zur Behebung der erwähnten Zuordnungsschwierigkeiten ist daher die Deuterierung der leicht austauschenden Gruppen —OH, >NH, —SH. Hat man es mit kleinen Substanzmengen zu tun, so kann eine Deuterierung im bisherigen präparativen Stil — d. h. unter Isolierung der deuterierten Verbindung — deshalb heikel sein, weil dann Rückaustausch durch Wasserdampf der Luft, durch Wasserhäute und materialeigne Hydroxylgruppen der benutzten Gefäße sowie durch Wasserspuren in Lösungsmitteln leicht hervorgebracht werden kann. Dies läßt sich umgehen, wenn man die Absorptionsküvette selbst als Gefäß für den Deuteriumaustausch benutzt und auf die Isolierung der deuterierten Substanz sowie auf das Entfernen des Deuterierungsmittels aus der Küvette verzichtet.

Um die Durchführbarkeit einer solchen Arbeitsweise zu zeigen, haben wir eine Quarzküvette (Schichtdicke 2 cm) mit durch Glasstopfen verschlossenem Schliff, die mit einigen Tropfen Trimethylchlorsilan

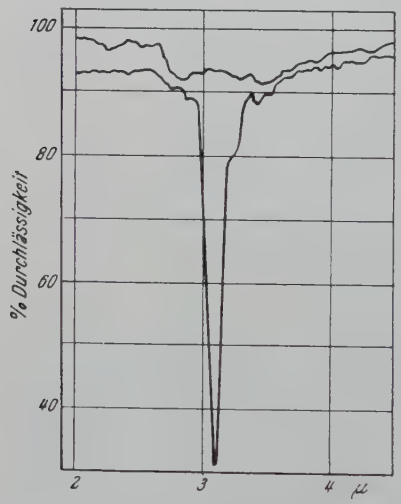


Abb. 1. o-Nitrophenol
vor dem Austausch (—OH)
(30 mg in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff; Schichtdicke: 2 cm gemessen gegen Kompensationsküvette mit Tetrachlorkohlenstoff)

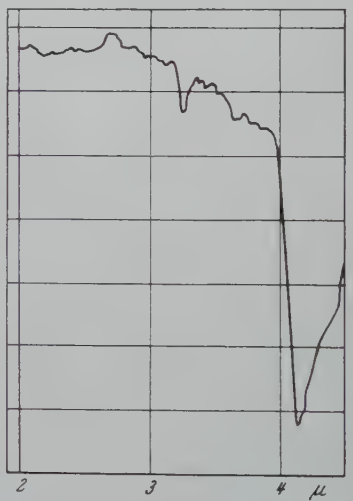


Abb. 2. o-Nitrophenol
nach dem Austausch (—OD)
(Die Bande der aromatischen CH-Valenzschwingungen ist durch den Deuteriumaustausch in der Hydroxygruppe freigelegt)

innen hydrophobiert war, mit einer Lösung von o-Nitrophenol in kohlenwasserstofffreiem Tetrachlorkohlenstoff gefüllt und zunächst das Infrarotspektrum dieser Lösung gegen eine gleichartige ebenfalls mit Tetrachlorkohlenstoff gefüllte Küvette aufgenommen (Abb. 1). Dann wurden in beide Küvetten zusätzlich je $\frac{1}{2}$ ccm D_2O gegeben, die Küvetten kräftig geschüttelt, die Wassertropfen in den Küvettenhälsen gesammelt und die Lösung erneut spektroskopiert (Abb. 2). Der Vergleich der

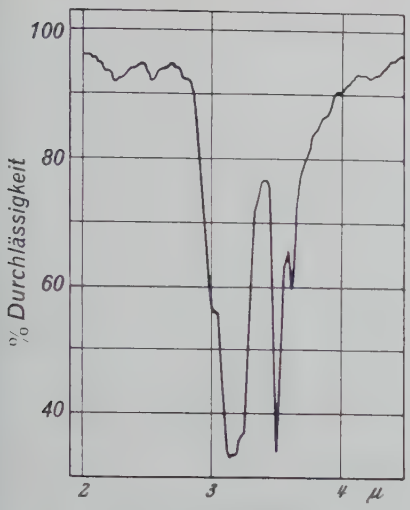


Abb. 3. Salizylaldehyd vor dem Austausch (—OH)

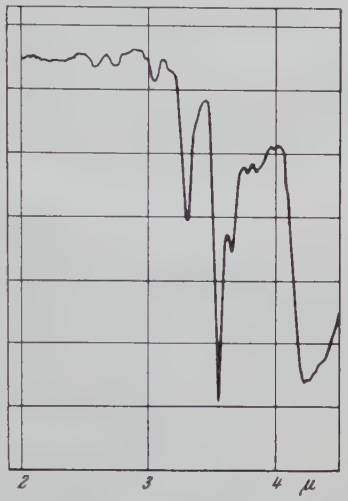


Abb. 4. Salizylaldehyd ausgetauscht (—OD)

Abbildungen 1 und 2 zeigt, daß sich der Austausch bei o-Nitrophenol mit Hilfe der angegebenen Arbeitstechnik, deren Zweckmäßigkeit auch durch die weiteren Beispiele belegt ist, gut verfolgen läßt.

Küvetten aus geschmolzenem Quarz haben gewöhnlich eine Hydroxylbande bei 2,76 μ, die durch eine gleichartige Kompensationsküvette

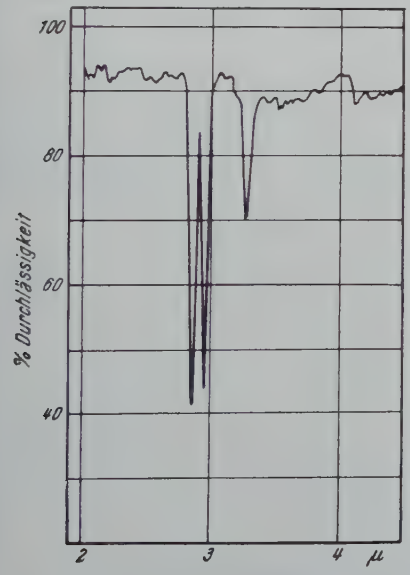


Abb. 5. o-Nitranilin vor dem Austausch (—NH_2)

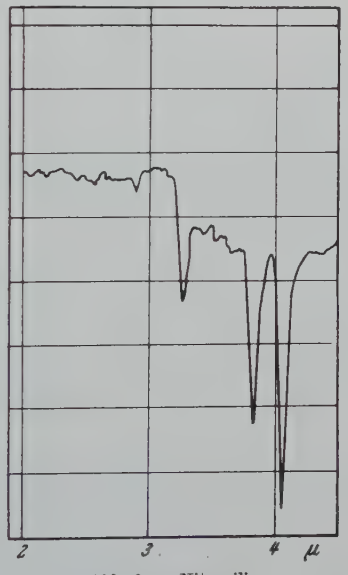


Abb. 6. o-Nitranilin nach dem Austausch (—ND_2)

unterdrückt werden muß. Die obere Linie in Abb. 1 ist eine Kompensationskurve. Zu beachten ist, daß bei der Berührung mit schwerem Wasser auch Hydroxylgruppen des Küvettenmaterials Deuteriumaustausch erleiden. Bei der Aufnahme des Spektrums der Abb. 7 war die Vergleichsküvette „leicht". Sie erzeugte daher eine Hydroxylbande, die

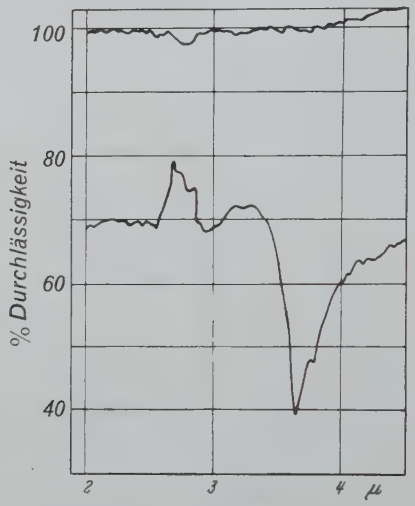


Abb. 7. D_2O in CCl_4 gegen CCl_4 in der Vergleichsküvette (Schichtdicken: 2 cm)

in umgekehrter Richtung erschienen ist, weil die leichte Küvette im Vergleichsstrahl stand.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß Küvetten mit anderen wasserbeständigen Fenstermaterialien (CaF_2, KRS 5) den Quarzküvetten offensichtlich vorzuziehen wären, weil bei ihrem Gebrauche keine störende Begrenzung der Beobachtungsmöglichkeiten existiert, die bei Quarz durch seine schnell einsetzende Eigenabsorption bedingt ist.

Über die Struktur der künstlichen Harze, 9. Mitt.:

Über Abkömmlinge des 2,6-Bis-(2-hydroxybenzyl)-3,5-dimethylphenols

Von

G. Zigeuner und M. Wilhelmi

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 1. April 1959)

In Weiterführung früherer Arbeiten werden die am 2,6-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethyl-benzyl)-3,5-dimethyl-phenol beobachteten Erscheinungen näher studiert und eine Anzahl von Abkömmlingen des 2,6-Bis-(2-hydroxy-benzyl)-3,5-dimethylphenols dargestellt. Schließlich werden Vergleiche über die Lage der OH-Absorption in den IR-Spektren der einzelnen Verbindungen gezogen.

Das 2,6-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-3,5-dimethylphenol I liegt nach den Untersuchungen von *G. Zigeuner* und *H. Weichsel*[1] in zwei Formen vor, in Nadeln vom Schmp. 170° bzw. Blättchen vom Schmp. 186°; beide Formen geben dasselbe Acetat III vom Schmp. 180°. Die Autoren nehmen im Sinne der Theorie von *N. J. L. Megson*[2] an, daß in den erwähnten Formen *cis-trans*-Isomere vorliegen, wobei sich das Acetat III von der *trans*-Form ableitet. Wie das *Stuart*-Modell zeigt, müßten *cis*- und *trans*-Form des 2,6-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-3,5-dimethylphenols für sich beständig sein, da der Übergang der einzelnen Formen ineinander durch die Methyle des Mittelkernes weitgehend erschwert wird. Von den Acetaten ist nur dasjenige der *trans*-Form spannungsfrei realisierbar.

In weiterer Verfolgung dieses Themas wurde nun eine Reihe von Abkömmlingen des 2,6-Bis-(2-hydroxybenzyl)-3,5-dimethylphenols näher

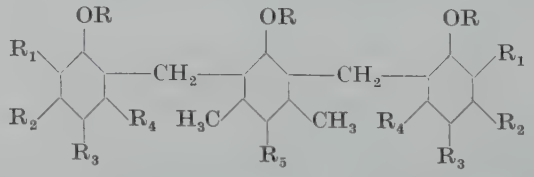
[1] *G. Zigeuner* und *H. Weichsel*, Mh. Chem. **86**, 585 (1955).
[2] *N. J. L. Megson*, J. Soc. Chem. Ind. **67**, 155 (1948).

untersucht, um so weitere Beispiele über das Auftreten von zwei Formen von Derivaten des 2,6-Bis-(2-hydroxy-benzyl)-3,5-dimethylphenols zu erbringen.

Es gelang zwar, einige Dreikerne (IV, VI) zu isolieren, deren Acetate V, VII höher als die Ausgangskörper IV, VI schmelzen, doch schlugen Versuche zur Darstellung der zweiten Form fehl. Schließlich wurden noch die IR-Spektren[3] der einzelnen Dreikerne aufgenommen. Obwohl die bisherigen Aufnahmen und Experimente noch keine sicheren weitgehenden Aussagen zulassen, gibt die Lage der OH-Banden der einzelnen Dreikerne doch wertvolle Hinweise.

Bei Nacharbeitung der Versuche von *G. Zigeuner* und *H. Weichsel*[1] konnte festgestellt werden, daß das 2,6-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-3,5-dimethylphenol aus wäßrigem Alkohol als Hydrat in Nadeln anfällt, welche beim Umkristallisieren aus Cyclohexan oder Benzol unverändert wiedererhalten werden können. Das Hydrat verliert beim Erwärmen um 155° Wasser und geht in gipsartige (keilförmige) Kristalle vom Schmp. 170° (Form I) über. Form I kann auch durch längeres Behandeln des Hydrates in siedendem Cyclohexan erhalten werden. Bei 170° geht Form I in Platten der Form II vom Schmp. 187° über, welche durch Umkristallisieren aus organischen Lösungsmitteln wieder in I übergehen. Erst bei Anwesenheit von Kristallkeimen von II kann II, z. B. aus Cyclohexan, wiedererhalten werden.

Bei Vergleich der IR-Spektren von I und II kann festgestellt werden, daß sich diese u. a. in der Lage der Hydroxylbanden deutlich unterscheiden. Während nämlich die Hydroxylabsorption der tief schmelzenden Form I als breite Bande bei 3200 K mit Sattel bei 3390 K aufscheint, tritt die OH-Valenzschwingungsbande von II in einer gespaltenen Bande bei 3370—3420 K auf. Hingegen treten weder im IR-Spektrum von I noch von II Absorptionsbanden im Bereich der freien Hydroxylgruppen auf.



Nr.	R	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	Schmp.	Absorption
I	H	CH_3	H	CH_3	H	H	170°	breite Absorptionsbande bei 3200 K, mit Sattel bei 3390 K
II	H	CH_3	H	CH_3	H	H	187°	gespaltene Bande bei 3370 K, 3420 K
III	Ac	CH_3	H	CH_3	H	H	180°	

[3] Die IR-Spektren (in KBr-Preßlingen) wurden mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektralphotometer, Modell M 21, gemessen.

Nr.	R	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	Schmp.	Absorption
IV	H	CH_3	H	Cl	H	H	185°	breite Bande bei 3200 K, leichter Sattel 3560 K
V	Ac	CH_3	H	Cl	H	H	203°	
VI	H	CH_3	H	Cl	H	Cl	196°	breite Bande bei 3200 K, leichte Sättel bei 3280 K, 3550 K
VII	Ac	CH_3	H	Cl	H	Cl	198°	
VIII	H	CH_3	H	C_2H_5	H	H	166°	3370 K, 3460 K
IX	Ac	CH_3	H	C_2H_5	H	H	113°	
X	H	CH_3	H	H	H	H	161°	3330 K, 3450 K
XI	Ac	CH_3	H	H	H	H	138°	
XII	H	H	H	Cl	H	Cl	210°	3220 K
XIII	Ac	H	H	Cl	H	Cl	143°	
XIV	H	H	CH_3	CH_3	H	H	222°	3160 K, 3440 K
XV	Ac	H	CH_3	CH_3	H	H	161°	
XVI	H	H	CH_3	CH_3	H	Cl	246°	3170 K, 3470 K
XVII	Ac	H	CH_3	CH_3	H	Cl	155°	
XVIII	H	H	H	CH_3	H	H	192°	3280 K gespalten, 3390 K
XIX	Ac	H	H	CH_3	H	H	132°	
XX	H	H	H	CH_3	H	Cl	209°	3260 K, 3390 K
XXI	Ac	H	H	CH_3	H	Cl	149°	

Von den untersuchten Dreikernen ähneln die o-substituierten Körper IV und VI in ihrer OH-Absorption der Form I, die Bis-hydroxy-benzylphenole VIII und X dem Körper II. Die Verbindungen XII, XIV, XVI, XVIII, XX, deren Außenkerne freie o-Stellen aufweisen, zeigen ähnliche OH-Absorption wie I. Die Acetate V und VII schmelzen höher als ihre Ausgangskörper IV, VI, die Schmelzpunkte der übrigen Acetate liegen unter denjenigen der Ausgangsverbindungen.

Geht man von der Tatsache aus, daß die Acetate von Phenol-Methylen-Mehrkernen, von den von uns hier beschriebenen Ausnahmen abgesehen, immer tiefer als ihre Ausgangskörper schmelzen, so muß unseren Befunden eine bestimmte Bedeutung zugemessen werden. Anscheinend schmelzen Acetate von Phenol-Methylen-Dreikernen nur dann tiefer als ihre Ausgangskörper, wenn sie gleichen oder ähnlichen sterischen Bau aufweisen.

Nach den *Stuart*-Modellen ist von den o,o'-disubstituierten Dreikernen I, II, IV, VI, VIII, X nur die *trans*-Form der Acetate realisierbar; demnach müßten sich IV und VI von einer sterisch verschiedenen Form (*cis*) ableiten, während VIII und X sterisch den Acetaten IX und XI (*trans*) entsprächen.

In Übereinstimmung mit diesen Annahmen könnte aus den IR-Spektren geschlossen werden, daß die Dreikerne IV und VI in der gleichen sterischen (*cis*-) Form wie die tiefschmelzende Form I des 2,6-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-3,5-dimethylphenols vorliegen, während VIII und X sterisch der hochschmelzenden (*trans*-) Form II ähneln.

Von den Dreikernen XII, XIV, XVI, XVIII, XX lassen sich infolge Fehlens der o-Substitution sowohl Acetate der *cis*- als auch der *trans*-

Form im *Stuart*-Modell realisieren. XIII, XV, XVII, XIX und XXI entsprechen anscheinend ebenso wie ihre Ausgangskörper nach der OH-Absorption im IR in ihrem sterischen Bau der niedrigschmelzenden Form I des 2,6-Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-3,5-dimethylphenols.

Eine eingehende Diskussion der IR-Spektren soll in einer weiteren Arbeit folgen.

Experimenteller Teil

Mikroanalysen: *H. Trutnovsky*

1. 2,-6Bis-(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)-3,5-dimethylphenol I, II:

Die Angaben von *G. Zigeuner* und *H. Weichsel*[1] wurden durch weitere Befunde ergänzt: 2 g 2,6-Bishydroxymethyl-3,5-dimethylphenol wurden mit 10 g 2,4-Xylenol verschmolzen und in die Schmelze bei 30—40° 2 ccm $POCl_3$ eingetragen. Nach Abklingen der starken Reaktion wurde 2 Stdn. bei 50° erhitzt, das überschüssige $POCl_3$ mit Wasser zersetzt und anschließend wasserdampfdestilliert. Nach Umkristallisieren aus Alkohol wurde das Hydrat der *cis*-Form I in Nadeln in einer Ausb. von 73% erhalten. Tauch-Schmp. 154°.

$C_{26}H_{30}O_3 + H_2O$. Ber. C 76,44, H 7,90. Gef. C 76,53, H 8,17.

Bei Umkristallisieren aus Benzol-Cyclohexan oder Cyclohexan wird das Hydrat nicht verändert.

$C_{26}H_{30}O_3 + H_2O$. Ber. C 76,44, H 7,90. Gef. C 76,43, H 7,82.

Bei längerem Erhitzen des Hydrates in Cyclohexan wird das Kristallwasser abgespalten, wobei sich die *cis*-Form vom Schmp. 170° in keilförmigen Kristallen in der Hitze abscheidet.

Beim Trocknen des Hydrates im Hochvak. bei 80° geht das Hydrat in die Keilkristalle der *cis*-Form vom Schmp. 170° über.

$C_{26}H_{30}O_3$. Ber. C 79,96, H 7,74. Gef. C 79,95, H 7,77.

Bei langsamem Erhitzen des Hydrates kann die Umwandlung der Nadeln in die Keilkristalle der *cis*-Form I gut beobachtet werden: die Nadeln werden hierbei in keilförmige Kristalle unterteilt.

Die Reindarstellung der *cis*-Form erfolgt am besten durch längeres Erhitzen des Hydrates in Cyclohexan oder Tetrachlorkohlenstoff, wobei heiß von den gebildeten Keilkristallen abfiltriert wird.

Bei 170° wandelt sich die *cis*-Form I unter Schmelzen in die *trans*-Form II vom Schmp. 187° um. Die von *G. Zigeuner* und *H. Weichsel*[1] beschriebene gegenseitige Überführung von *cis*- und *trans*-Form durch Umkristallisation aus Cyclohexan bzw. Alkohol konnte nicht beobachtet werden. Aus Cyclohexan entstand die *cis*-Form I, aus Alkohol das Hydrat der *cis*-Form.

Die Darstellung der *trans*-Form II gelang auf folgendem Weg: In einem Reagenzglas wurde das Hydrat 5 Min. bei 175° erhitzt, wobei starke Sinterung eintrat. Es wurde mit wenig Cyclohexan aufgeschlemmt und einige Zeit unter Rückfluß gekocht. Bei dieser Operation bildeten sich schöne Platten der *trans*-Form II vom Schmp. 187° aus, von welchen rasch dekantiert wurde. Die *trans*-Form II bildet sich offenbar beim Umkristalli-

sieren nur bei Anwesenheit von Kristallkeimen von II aus. Bringt man II in Cyclohexan vollständig in Lösung, so erhält man nur I.

trans-Form II:

$C_{26}H_{30}O_3$. Ber. C 79,96, H 7,74. Gef. C 80,00, H 7,62.

2. 2,6-Bis-(2-hydroxy-3-methyl-5-chlor-benzyl)-3,5-dimethylphenol IV:

1 g Diol und 5 g 2-Methyl-4-chlorphenol wie 1. Aus Alkohol feine Nadeln vom Schmp. 185°.

$C_{24}H_{24}Cl_2O_3$. Ber. C 66,82, H 5,61. Gef. C 66,89, H 5,46.

Tris-acetat V:

Mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat aus IV. Aus Cyclohexan Oktaeder vom Schmp. 203°.

$C_{30}H_{30}Cl_2O_6$. Ber. C 64,63, H 5,43. Gef. C 64,65, H 5,25.

3. 2,6-Bis-(2-hydroxy-3-methyl-5-chlor-benzyl)-3,5-dimethyl-4-chlor-phenol VI:

1 g 2,6-Bishydroxymethyl-3,5-dimethyl-4-chlor-phenol mit 2-Methyl-4-chlorphenol wie 2. Platten aus Benzol vom Schmp. 196°.

$C_{24}H_{23}Cl_3O_3$. Ber. C 61,88, H 4,98. Gef. C 61,75, H 5,02.

Tris-acetat VII:

Kristalle aus Cyclohexan, Schmp. 198°.

$C_{30}H_{29}Cl_3O_6$. Ber. C 60,87, H 4,94. Gef. C 60,92, H 4,91.

4. 2,6-Bis-(2-hydroxy-3-methyl-5-äthyl-benzyl)-3,5-dimethyl-phenol VIII:

1 g 2,6-Bishydroxymethyl-3,5-dimethylphenol und 5 g 2-Methyl-4-äthylphenol wie 1. Aus Cyclohexan Platten vom Schmp. 166°.

$C_{28}H_{34}O_3$. Ber. C 80,35, H 8,19. Gef. C 80,34, H 8,01.

Tris-acetat IX:

Kristalle aus Petroläther, Schmp. 130°.

$C_{34}H_{40}O_6$. Ber. C 74,97, H 7,40. Gef. C 75,03, H 7,32.

5. 2,6-Bis-(2-hydroxy-3-methylbenzyl)-3,5-dimethylphenol X:

14 g IV wurden in 170 ccm 10proz. Lauge gelöst und 23,5 g Raney-Nickel-Al-Legierung unter Rühren in kleinen Anteilen zugegeben, dann noch 1 Stde. gerührt und mehrere Stunden stehen gelassen. Nach Versetzen mit 150 ccm konz. HCl unter Kühlung wird abgenutscht und aus Benzol umkristallisiert. Nadelbündel, Schmp. 161°.

$C_{24}H_{26}O_3$. Ber. C 79,52, H 7,23. Gef. C 79,32, H 7,34.

Tris-acetat XI:

Kristalle aus Petroläther oder Cyclohexan.

$C_{30}H_{32}O_6$. Ber. C 73,75, H 6,60. Gef. C 73,96, H 6,56.

6. 2,6-Bis-(2-hydroxy-5-chlor-benzyl)-3,5-dimethyl-4-chlor-phenol XII:

0,5 g p-Chlor-diol mit 3 g p-Chlorphenol und 0,5 g $POCl_3$ wie 1. Aus Benzol Kristalle vom Schmp. 210°.

$C_{22}H_{19}Cl_3O_3$. Ber. C 60,36, H 4,38. Gef. C 60,24, H 4,52.

Tris-acetat XIII:

Stäbchen aus Cyclohexan, Schmp. 143°.

$C_{28}H_{35}Cl_3O_6$. Ber. C 59,64, H 4,74. Gef. C 60,06, H 4,49.

7. 2,6-Bis-(2-hydroxy-4,5-dimethylbenzyl)-3,5-dimethylphenol XIV:

1 g Diol und 5 g 3,4-Xylenol wie 1. Aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 222°.

$C_{26}H_{30}O_3$. Ber. C 79,96, H 7,74. Gef. C 79,88, H 7,89.

Tris-acetat XV:

Kristalle aus Cyclohexan, Schmp. 161°.

$C_{32}H_{36}O_6$. Ber. C 74,39, H 7,03. Gef. C 74,38, H 7,08.

8. 2,6-Bis-(2-hydroxy-4,5-dimethylbenzyl)-3,5-dimethyl-4-chlorphenol XVI:

1 g p-Chlordiol wie 7. Aus Chlorbenzol Nadeln vom Schmp. 246°.

$C_{26}H_{29}ClO_3$. Ber. C 73,48, H 6,88. Gef. C 73,76, H 6,73.

Tris-acetat XVII:

Stäbchen aus Benzin. Schmp. 155°.

$C_{32}H_{35}ClO_6$. Ber. C 69,74, H 6,40. Gef. C 69,57, H 6,32.

9. 2,6-Bis-(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-3,5-dimethylphenol XVIII:

1 g Diol und 8 g p-Kresol mit 1 ccm $POCl_3$ wie 1. Aus Benzol dünne Nadeln vom Schmp. 192°.

$C_{24}H_{26}O_3$. Ber. C 79,52, H 7,23. Gef. C 79,78, H 7,52.

Tris-acetat XIX:

Aus Eisessig und Wasser Quader vom Schmp. 132°.

$C_{30}H_{32}O_6$. Ber. C 73,75, H 6,60. Gef. C 73,40, H 6,39.

10. 2,6-Bis-(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-3,5-dimethyl-4-chlorphenol XX:

1 g p-Chlor-diol, 5 g p-Kresol und 1 ccm $POCl_3$ 1 Stde. bei 50° erhitzen. Aus Benzol Nadeln vom Schmp. 209°.

$C_{24}H_{25}ClO_3$. Ber. C 72,62, H 6,35. Gef. C 72,50, H 6,38.

Tris-acetat XXI:

Kristalle aus Cyclohexan, Schmp. 149°.

$C_{30}H_{31}ClO_6$. Ber. C 68,89, H 5,97. Gef. C 68,74, H 5,82.

11. 2,6-Bis-(2-hydroxy-5-chlor-benzyl)-3,5-dimethylphenol:

1 g Diol mit 8 g p-Chlorphenol wie 9. Kristalle aus Benzol, Schmp. 216°.

Tris-acetat, Schmp. 124°.

Beide Verbindungen sind identisch mit den von *Finn* und *Lewis*[4] beschriebenen.

[4] *S. R. Finn* und *G. J. Lewis*, J. Appl. Chem. **1**, 524 (1951).

Über eine elektrochemische Darstellung von Sauerstoff-difluorid

Die Elektrolyse von Wasser in flüssigem Fluorwasserstoff

Von

A. Engelbrecht und E. Nachbaur

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 23. April 1959)

Die Elektrolyse von Fluorwasserstoff mit wechselndem Wassergehalt wird als Methode der präparativen Darstellung von OF_2 untersucht. Die dabei erzielten maximalen Ausbeuten liegen um 60% OF_2, der Rest des Anodengases besteht aus O_2 mit Spuren O_3. Eine Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit im System Wasser-Fluorwasserstoff ergibt ein relativ hohes Maximum bei etwa 74% HF.

Die Bildung von OF_2 als Nebenprodukt vieler Elektrofluorierungen sauerstoffhaltiger Substanzen in Fluorwasserstoff ist schon lange bekannt, es scheint jedoch keine Untersuchung mit dem speziellen Ziel der Ausarbeitung bestmöglicher Bedingungen im Hinblick auf eine Darstellungsmethode für OF_2 gemacht worden zu sein[1].

Wir untersuchten die Elektrolyse von wasserhaltigem Fluorwasserstoff im Hinblick auf die Abhängigkeit der OF_2-Ausbeuten vom Wassergehalt des Elektrolyten bei konstanter Temperatur ohne Variation der apparativen Anordnung, so daß unsere Resultate wohl sehr gut die Abhängigkeit der OF_2-Ausbeuten vom Wassergehalt des Elektrolyten, keineswegs aber optimale Bedingungen für eine OF_2-Darstellung widerspiegeln dürften.

Aus der Arbeit von *Briner* und *Tolun*[2] war bekannt, daß die Elektro-

[1] Siehe auch Hinweis von *H. Schmid* und *H. D. Schmid*, Z. anorg. allgem. Chem. **279**, 289 (1955).

[2] *E. Briner* und *R. Tolun*, Helv. Chim. Acta **31**, 172 (1948).

lyse von 40proz. Flußsäure nur Sauerstoff mit etwas Ozon liefert und als einziges Anion das OH-Ion zur Entladung kommt. Eine Entladung des gleichzeitig vorhandenen F-Ions kommt infolge des großen Unterschieds der Normalpotentiale nicht in Frage, wobei allerdings eventuelle Überspannungseffekte nicht in die Überlegung einbezogen wurden.

Trotz der Dissoziation von HF in Wasser als mittelstarke Säure (Gl. 1) ist also noch deutlich, dem Gleichgewicht der Eigendissoziation des Wassers (Gl. 2) entsprechend, die geringe OH-Ionen-Konzentration elektrolytisch wirksam.

$$H_2O + HF = H_3O^+ + F^- \quad (1)$$

$$H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH^- \quad (2)$$

Beim Übergang in das System Wasser in Fluorwasserstoff muß jedoch angenommen werden, daß allmählich keine OH-Ionen mehr zur Entladung verfügbar sind und irgendwann die Entladung der F^--Ionen beginnt bzw. der alleinige Vorgang an der Anode wird, wie es jedenfalls im vollkommen wasserfreien Fluorwasserstoff der Fall ist. Von geringen Mengen Wasser in Fluorwasserstoff muß angenommen werden, daß entsprechend dem stark sauren Charakter des Lösungsmittels HF das Gleichgewicht 1 weitgehend nach rechts verschoben ist, während Gleichgewicht 2 überhaupt nicht mehr zur Geltung kommt.

Das bei der Elektrolyse nunmehr entladene F^--Ion reagiert entweder mit Wasser, wobei die Produkte sowohl O_2 als auch OF_2 sein können, oder es entweicht als F_2, falls die H_2O-Konzentration bereits sehr klein ist.

Wir führten unsere Versuche nicht mit HF und Wasser allein durch, sondern unter Zusatz von etwa 10% NaF, um eine gleichmäßig gute Leitfähigkeit zu gewährleisten. Das ändert wohl etwas die Voraussetzungen, dürfte aber prinzipiell keinen Unterschied in der Art der Elektrodenvorgänge machen, sondern nur zu gewissen Gleichgewichtsverschiebungen führen, welche das Resultat quantitativ, aber nicht qualitativ beeinflussen können.

In Tab. 1 sind unsere Ausbeuten an OF_2 bei verschiedenem Wassergehalt angeführt und es zeigt sich das interessante Ergebnis, daß die Bil-

Tabelle 1. Stromausbeuten an OF_2

% H_2O im Elektrolyten	% OF_2 im Anodengas	% H_2O im Elektrolyten	% OF_2 im Anodengas
1	58	15	59
2,5	60	20	58
5	57	25	29
10	57	30	6,7

dung von OF_2 bereits unter 70% HF beginnt und daß schon bei etwa 80% Fluorwasserstoff 58% des Anodengases OF_2 sind; der Rest ist O_2. Weitere

Verminderung des Wassergehaltes steigert die OF_2-Ausbeuten praktisch nicht mehr.

Wie wir diese Konstanz der OF_2-Ausbeute deuten, soll in einer zusammenfassenden Arbeit über das System H_2O + HF an anderer Stelle berichtet werden.

Wir bestimmten auch die spezifische Leitfähigkeit im System Wasser-Fluorwasserstoff bei 0° C über das gesamte Bereich von 20 bis 90% HF. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Tab. 2 wiedergegeben. Es zeigt sich ein sehr hohes Maximum bei etwa 75% HF, also einer ausnehmend hohen Konzentration der nichtwäßrigen Komponente, was zumindest teilweise auf die geringe Viskosität der Flußsäure zurückzuführen ist.

Unsere Werte stimmen mit den von *Fredenhagen*[3] für 100 bis 75proz. Fluorwasserstoff gemessenen Leitfähigkeiten nicht überein, sondern liegen durchweg darunter. Da *Fredenhagen* nichts über seine apparative Anordnung bekanntgibt, ist diese Diskrepanz ungeklärt.

Tabelle 2. Spezifische Leitfähigkeit im System Wasser-Fluorwasserstoff bei 0° C

Gew. % HF	Spez. Leitvermögen $10^4 \cdot Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$	Gew. % HF	Spez. Leitvermögen $10^4 \cdot Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$
20,8	1793	73,7	5480
39,8	3338	81,8	5027
55,0	4668	86,0	4370
64,3	5290	91,4	3015

Experimenteller Teil

Die Elektrolysen-Apparatur bestand aus einem Eisentopf als Kathode und einer zylindrischen Nickelanode. Die beiden Elektrodenräume waren durch ein die Anode umgebendes PVC-Rohr getrennt.

Der Elektrolyt enthielt immer etwa 10% NaF, der genaue Wassergehalt wurde nach Entnahme einer Probe mit einer Kel-F-Pipette und Wägung acidimetrisch bestimmt.

Die angelegte Spannung betrug in allen Fällen 6 V. Die Anodengase wurden zur Bestimmung des OF_2 in saure Kaliumjodidlösung geleitet und das gebildete J_2 jodometrisch bestimmt. Dabei wurden geringe Mengen von ebenfalls gebildetem Ozon miterfaßt, doch ist der Fehler nur sehr gering, wie eine eigene Probe ergab, bei der die Gase vor der Absorption durch ein mit gekörntem MnO_2 gefülltes Kupferrohr geleitet wurden.

Die Ausbeutebestimmung erfolgte stets über eine Meßdauer von 5 Min., während welcher auf eine strenge Konstanz der Stromstärke geachtet wurde. Blindproben mit reinem Sauerstoff ergaben zu vernachlässigende Werte von Jodausscheidung, während die Reaktion von OF_2 mit Jodid quantitativ entsprechend Gl. 3 verlief.

$$OF_2 + 4\,J^- + 4\,H^+ = 2\,HF + H_2O + 2\,J_2 \qquad (3)$$

[3] *K. Fredenhagen*, Z. physik. Chem. **128**, 13 (1927).

In Übereinstimmung mit diesen titrierten Werten ergab eine Gasdichtebestimmung als durchschnittliches MG 45,0 entsprechend 60% OF_2 und 40% O_2, bei mehr als 80proz. HF.

Eine Überprüfung des Kathodengases ergab ebenfalls einen geringen Gehalt an OF_2, entsprechend etwa 6% der Oxydationskraft der Anodengase, was entweder auf eine geringe Mischung der Gase in der Zelle zurückzuführen ist oder einen Ausspülungseffekt des Wasserstoffs auf das in geringer Menge im Elektrolyten gelöste OF_2 (etwa 1 ml in 100 g Elektrolyt) darstellt.

Die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit im System Wasser-Fluorwasserstoff erfolgte in einer Meßzelle aus Kel-F bzw. Polyäthylen und Teflon mit Hilfe einer Philips-Leitfähigkeitsmeßbrücke der Type GM 4249/01, deren absoluter Meßfehler (mit Einschluß des Ablesefehlers) weniger als 2% beträgt. Da die gläserne Meßzelle vom Typ GM 4221 zu Messungen in Flußsäure nicht geeignet war, wurde eine in ihren Abmessungen analoge Meßzelle aus flußsäurebeständigen Kunststoffen (Kel-F, Teflon, Polyäthylen) angefertigt.

Die Bestimmung der Eichkonstante der Leitfähigkeitszelle wurde mit einer $n/50$ Kaliumchloridlösung durchgeführt und war auch bei der Wiederholung nach Beendung der Messungen konstant. Die Messungen wurden mit einer 1000 Hz Wechselspannung von etwa 3,5 V durchgeführt. Als Meßgefäße dienten 200 ml-Flaschen aus Polyäthylen. Die Flußsäurelösungen im Bereich oberhalb von 40% Fluorwasserstoff wurden durch Verdünnen von 90proz. Flußsäure mit bidestilliertem Wasser hergestellt, während für die Konzentrationen 40 und 20% die Flußsäure conc. p. a. der Fa. Merck (Darmstadt) zur Verwendung kam. Die acidimetrische Gehaltsbestimmung der zu messenden einzelnen Lösungen erfolgte jedesmal unmittelbar nach der Leitfähigkeitsmessung. Die Probenentnahme geschah mittels einer kleinen Kel-F-Pipette. Nach Wägung in einer 50 ml-Polyäthylen-Schraubverschlußflasche (nach vorhergehender Verdünnung mit Wasser) wurde mit einem Überschuß $n/10$ NaOH versetzt und mit HCl titriert.

Wir danken den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für die freundliche Überlassung von wasserfreiem Fluorwasserstoff.

Die Elektrofluorierung von Guanidin-Hydrofluorid in wasserfreiem Fluorwasserstoff

Von

A. Engelbrecht und **E. Nachbaur**

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 23. April 1959)

Die Elektrofluorierung von Guanidin-hydrofluorid in wasserfreiem Fluorwasserstoff wird als Methode zur präparativen Herstellung von NF_3 untersucht. Die Vorteile dieser Methode gegenüber einer Elektrolyse von Ammoniumbifluorid-Schmelzen sind vor allem viel bessere Stromausbeuten an NF_3 und die Erleichterungen in der Durchführung, welche sich aus der niedrigeren Arbeitstemperatur ergeben. Ein erheblicher Nachteil ist die gleichzeitige Bildung von CF_4 und die außerordentliche Schwierigkeit der präparativen Trennung dieses Gasgemisches. Partialdrucke von HF über gesättigten Lösungen von Guanidin-hydrofluorid in HF werden bestimmt und das Debye-Scherrer-Diagramm vom Guanidin-hydroflluorid aufgenommen.

Die Bildung von Stickstoff-trifluorid bei der Elektrofluorierung von organischen stickstoffhältigen Substanzen nach der Methode von *Simons* ist seit langem bekannt[1], doch tritt das NF_3 normalerweise als untergeordneter Bestandteil des Anodengases auf. Eine Verbesserung der Ausbeuten an NF_3 war durch Elektrofluorierung von möglichst stickstoffreichen Substanzen zu erwarten, welche den Stickstoff möglichst in Form von NH_2-Gruppen an Kohlenstoff gebunden enthalten, weil bei sekundär und tertiär gebundenem Stickstoff die C—N-Bindung so stabil ist, daß nur ein kleiner Anteil bei der Elektrolyse aufgespalten und damit nur wenig NF_3 gebildet wird.

Eine für die präparative Darstellung von NF_3 auf dem Wege der Elektrofluorierung organischer Amine besonders günstige Verbindung schien

[1] *J. H. Simons*, J. (Trans.) electrochem. Soc. **95**, 47 (1949); *J. H. Simons* und *R. D. Dresdner*, J. (Trans.) electrochem. Soc. **95**, 64 (1949).

uns Guanidin, mit einem C:N-Verhältnis von 1:3 und damit einem relativ hohen Stickstoffgehalt, zu sein. Außerdem war eine sehr gute Löslichkeit von Guanidin in wasserfreiem Fluorwasserstoff zu erwarten, so daß bei möglichst tiefer Temperatur gearbeitet werden kann, ebenfalls ein Faktor, der die NF_3-Bildung gegenüber einer Stickstoffentwicklung begünstigen dürfte.

Tatsächlich erwies sich Guanidin-hydrofluorid als extrem löslich in Fluorwasserstoff und die resultierenden, konzentrierten Lösungen waren trotz des 40proz. Gehaltes an Guanidin leicht beweglich und gute Leiter des Stromes.

Außerdem besitzen diese Lösungen die sehr angenehme Eigenschaft eines relativ sehr geringen Partialdruckes an Fluorwasserstoff. Wir bestimmten für 0° C und 25° C die Partialdrucke an HF über diesen Lösungen nach der Mitführungsmethode und geben die gefundenen Werte in Tab. 2 und Tab. 3 wieder.

Bei der Elektrolyse einer etwa 40proz. Lösung von Guanidin in wasserfreiem Fluorwasserstoff entsteht an der Anode ein Gasgemisch mit den Hauptbestandteilen N_2, NF_3 und CF_4 und geringen Mengen von mindestens einer weiteren Substanz, welche sich bei der Kondensation in einer in flüssiger Luft gekühlten Falle, im Gegensatz zu NF_3 und CF_4, fest abscheidet. Die Menge dieses Nebenproduktes verringerte sich zusehends im Laufe der Elektrolyse, so daß die Möglichkeit besteht, daß seine Bildung nur einem anfänglichen, geringen Wassergehalt des Elektrolyten zuzuschreiben ist.

Wiederholt durchgeführte Gasdichtebestimmungen des durch Kondensation in flüssiger Luft und Abpumpen von Stickstoff befreiten Gemisches von NF_3 und CF_4 ergaben ein durchschnittliches Molekulargewicht von 76,0, entsprechend einem molaren Verhältnis von NF_3:CF_4 wie 2,5:1. Aus den Ampere-Stunden und den Mengen $CF_4 + NF_3$ berechnet sich die Stromausbeute an fluorierten Produkten zu 66% und an NF_3 allein zu 47%.

Da die Trennung dieses Gemisches durch Destillation infolge der beinahe identischen Siedepunkte (NF_3, —129°, CF_4 —128° C) praktisch nicht möglich ist, unternahmen wir eine gaschromatographische Trennung, über die demnächst gesondert berichtet wird. Auch diese Trennung des N_2-NF_3-CF_4-Gemisches bestätigte eine durchschnittliche Zusammensetzung unseres Anodengases im molaren Verhältnis N_2:NF_3:CF_4 wie 1:6:2,22.

Experimenteller Teil

Das Guanidin-hydrofluorid erhielten wir aus dem Carbonat und 40proz. Flußsäure nach Einengen im Vak. und Ausfällen mit wasserfreiem Aceton in reiner, kristallisierter Form. Es ist hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aceton, Äther und Benzol. Beim Erhitzen

zeigt sich beginnende Sublimation ab 175° C. Der Schmelzpunkt liegt bei 198° C, wobei jedoch gleichzeitige Zersetzung unter Braunfärbung und starker Gasentwicklung stattfindet. Tab. 1 gibt die charakteristischen Linien eines Pulverdiagrammes von speziell gereinigtem Guanidin-hydrofluorid wieder.

Tabelle 1. Guanidin-hydrofluorid, Debye-Scherrer-Diagramm
Aufnahmebedingungen: Cu-K_α-Strahlung, Kameradurchmesser 57,3 mm, 40 kV, 15 mA, 20 min, *Mark*-Röhrchen 0,2 mm

$d/2$ mm	Intensität (1—10)	$d/2$ mm	Intensität (1—10)
8,57	1	13,60	2
9,92	2	14,88	8
10,78	3	18,12	6
11,17	10	18,64	3
12,49	3	19,77	1

Die Analyse von Guanidin-hydrofluorid wurde nach *Willard Winter*[2] für das Fluor und nach *Kjeldahl* für den Stickstoff durchgeführt.

CH_6FN_3. Ber. F 24,0, N 53,2. Gef. F 23,3, N 53,3.

Die Partialdrucke von Fluorwasserstoff über Lösungen von Guanidin in Fluorwasserstoff wurden für 0° und 25° C nach der Mitführungsmethode gemessen und sind in Tab. 2 und Tab. 3 wiedergegeben. Die dabei verwendete Apparatur bestand vollständig aus Polyäthylen und war mit Substanzen, deren Dampfdrucke genau bekannt sind, geeicht worden. Die Fehler dieser Dampfdruckmessungen dürften nicht über 10% der jeweiligen Werte

Tabelle 2. Partialdrucke von HF über Guanidin-hydrofluorid-Fluorwasserstofflösungen bei 0° C

Zusammensetzung d. Lösung: Mole HF frei/Guanidin-hydrofluorid	$(p_{mm}) \cdot$ (Assoziationsgrad)	Zusammensetzung d. Lösung: Mole HF frei/Guanidin-hydrofluorid	$(p_{mm}) \cdot$ (Assoziationsgrad)
9,75	145	6,18	45,8
9,56	141	5,72	34,3
9,0	120	5,23	26,0
8,68	114	4,95	19,8
8,28	96,4	4,73	16,42
7,86	90,3	4,46	13,07
7,31	73,5	4,23	8,18
6,78	57,5	3,47	1,125
6,45	51,9		

betragen. Die Werte in Tab. 2 und Tab. 3 sind auf HF-Formelgewicht bezogen und müssen durch den jeweiligen Assoziationsgrad dividiert werden, um den tatsächlichen Partialdruck an HF in mm Hg zu erhalten. Die Assoziation des HF für diese Bereiche ist nicht direkt gemessen worden, jedoch läßt sich durch Extrapolation darauf schließen, daß der Assoziationsgrad bei diesen niederen Drucken sehr gering ist[3].

Die Elektrolyse wurde in einem Eisengefäß als Kathode mit zylindrischer

[2] *Fresenius-Jander*, Handb. Anal. Chem., Quant. Analyse, Bd. 7a, I/185ff.

[3] *W. Strohmeier* und *G. Briegleb*, Z. Elektrochem. **57**, 662 (1953); *G. Briegleb* und *W. Strohmeier*, Z. Elektrochem. **57**, 668 (1953).

Tabelle 3. Partialdrucke von HF über Guanidin-hydrofluorid-Fluorwasserstofflösungen bei 25° C

Zusammensetzung d. Lösung Mole HF frei/Guanidin-hydrofluorid	$(p_{mm}) \cdot$ (Assoziationsgrad)	Zusammensetzung d. Lösung Mole HF frei/Guanidin-hydrofluorid	$(p_{mm}) \cdot$ (Assoziationsgrad)
5,15	117,6	3,35	27,4
4,3	69,0	2,45	7,73
3,65	42,0	2,4	5,7
3,5	33,7	1,9	2,46

Nickelanode bei einer Temperatur um 15° C durchgeführt, durchschnittliche Betriebsspannung war 15 V. Da der Anodenraum durch ein PVC-Rohr gegen den Kathodenraum gasdicht abgeschlossen war, konnten die Anodengase frei von Wasserstoff untersucht werden.

Wir danken den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für die freundliche Überlassung von wasserfreiem Fluorwasserstoff.

Über die Bedeutung der Dielektrizitätskonstante beim Mischungspunkt des ternären Systems Propanol-(2)-Wasser-Benzol

Von

C. V. Suryanarayana und **K. M. Somasundaram**

Aus dem Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Universität Annamalai, Annamalainagar, Süd-Indien

(Eingegangen am 24. Dezember 1958)

Um zu verstehen, warum ein heterogenes System, bestehend aus zwei miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten ohne Vermischung existiert, haben wir die physikalischen Eigenschaften eines Systems studiert, dessen Phasengrenzfläche nach Zusatz einer optimalen Menge einer dritten, mit den beiden ursprünglichen, heterogenen Komponenten vollständig mischbaren Komponente gerade im Verschwinden war und fanden, daß in diesem Zustand $\Sigma L_k \cdot x_k = L_{1,2,3}$ gilt, worin L_k die Volumspolarisation, x_k den Molenbruch der Komponente k und $L_{1,2,3}$ die Volumspolarisation der Mischung bedeuten. Weiters wird gezeigt, daß sich die Gültigkeit der obigen Gleichung auf einen mit den Lücken innerhalb der Substanz in Zusammenhang stehenden Volumsfaktor Φ zurückführen läßt, der der Schlüssel für das Verständnis der gegenseitigen Mischbarkeit von Flüssigkeiten ist.

Einleitung

Bekanntlich sind zwei Flüssigkeiten in jedem Verhältnis miteinander mischbar, wenn beide dem *Raoult*schen Gesetz genügen[1]. Nur wenn die inneren Kräfte ziemlich ungleich sind, findet eine Auftrennung in zwei flüssige Phasen statt. Die Fundamentalfrage, der alle die Löslichkeit betreffenden Probleme unterliegen, ist die Natur und die Stärke der intermolekularen Kräfte. Die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung für irgendein System fordert, daß seine totale Freie Energie ein Minimum ist. Minimisiert die Auftrennung in zwei Schichten die Freie Energie, so findet diese Auftrennung statt. Abweichungen vom idealen Verhalten

[1] *E. Washburn*, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **22**, 330 (1912).

treten durch Temperaturerniedrigung oder durch die Wahl von Komponenten mit sehr ungleichen Anziehungskräften auf. Jede dieser beiden Änderungen kann — wenn die Änderung nur weit genug getrieben wird — eine Auftrennung in zwei flüssige Phasen hervorrufen.

Ein neuer Gesichtspunkt wurde durch die folgenden Untersuchungen gegeben: Die Arbeiten von *Coomber*[2] und *McC. Lewis*[3] zeigen, daß die Dielektrizitätskonstante (in der Folge als *DK* abgekürzt) eines flüssigen Systems in Beziehung zu dessen inneren Druck steht. Fügt man zu einer heterogenen Mischung zweier Flüssigkeiten eine dritte Flüssigkeit zu, die mit den beiden ursprünglichen in jedem Verhältnis mischbar ist, resultiert eine Verteilung der hinzugefügten Komponente zwischen den beiden ursprünglichen Phasen. Für ein sukzessives Zufügen der dritten Komponente muß man als Resultat dieser Verteilung zwischen den beiden Schichten eine fortschreitende Änderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der beiden Phasen erwarten. Beim Mischungspunkt sollten die Eigenschaften der beiden Phasen einen gemeinsamen Grenzwert erreichen, bei dem dann die Phasengrenzfläche verschwindet und das System homogen wird. Da der innere Druck mit der *DK* (*loco cit.*) in Zusammenhang steht, dürfen wir für den Zustand, in dem die Phasengrenzfläche gerade verschwindet, eine quantitative Beziehung zwischen den Werten der *DK* der Lösung und denen der drei reinen Komponenten erwarten. Wir haben das ternäre System Propanol-(2)-Wasser-Benzol von diesem Gesichtspunkt aus studiert.

Experimentelles

Bereitung der Lösungen: In reinen, trockenen 100 ml-Pyrex-Erlenmeyerkolben wurde Wasser und Benzol in verschiedenen Mengenverhältnissen eingewogen, so daß innerhalb einer Meßreihe die Zusammensetzung von 10% bis zu 90% Wasser bzw. Benzol variierte. Die dritte Komponente, Propanol-(2), wurde bei der konstanten Temperatur von 35° C aus einer Bürette in der üblichen Titrationstechnik zulaufen gelassen und die Mischung nach jeder Zugabe geschüttelt. Wir haben in dieser Weise so lange Propanol-(2) zugefügt, bis eine gerade wahrnehmbare Trübung auftrat und die beiden Schichten nicht mehr unterschieden werden konnten. Nun wurde gerade so viel Propanol-(2) vorsichtig zutropfen gelassen, daß die Trübung verschwand. Hierauf wurde durch Wägung die Menge des zugefügten Propanol-(2) bestimmt und aus den Gewichten der Einzelkomponenten deren Molenbrüche in der Lösung errechnet.

Messung der DK, der Dichte und der Viskosität: Zur Messung der *DK* der homogenen Lösung wurde ein Dekameter, Typ DK 03 der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten, benützt, das bei der festen Frequenz von 1.8 MHz arbeitete. Die Temperatur der Zelle wurde durch einen Höppler-Ultrathermostaten auf 35° C gehalten. Die homogene Lösung wurde in die Zelle gebracht und nach Temperaturkonstanz vermessen. Die Meßgenauig-

[2] *D. I. Coomber*, Trans. Faraday Soc. **35**, 304—307 (1939).
[3] *W. C. McC. Lewis*, Phil. Mag. **28**, 104—116 (1914).

keit im Dekameter betrug ± 0,3 bis 0,5% der absoluten Einheiten der *DK*. Die Viskosität wurde wie üblich mit einem Ostwald-Viskosimeter unter Benützung eines Gallenkampschen Glasthermostaten b-12210 gemessen. Die Dichte wurde mit Hilfe eines Pyknometers bestimmt, dessen Volumen durch Auswägen mit Wasser und Division des Wassergewichtes durch die (dem „Handbook of Chemistry" von *Lange*[4] entnommene) Wasserdichte bei 35° C festgestellt wurde.

Reinigung der Komponenten: Reinstes Propanol-(2) „E. Merck" wurde mit einem Überschuß frisch gebrannten Kalkes unter Rückfluß gekocht und dann destilliert[5, 6]. Das Destillat wurde über kleinen Stückchen von Magnesiumband getrocknet und fraktioniert. Die bei 82,4° C siedende Fraktion wurde gesammelt und in einem Pyrex-Kolben aufbewahrt. Reinstes Benzol wurde über wasserfreiem Calciumchlorid getrocknet, filtriert und destilliert. Das bei 80,1° C übergehende Destillat wurde gesammelt

Tabelle 1. Propanol-(2)-Wasser-Benzol

Molenbruch			Dichte	Viskosität in cP	*DK*
Propanol-(2) x_1	Wasser x_2	Benzol x_3			
0,1824	0,7932	0,0245	0,9036	1,559	40,50
0,2215	0,7350	0,0436	0,8865	1,539	33,72
0,2565	0,6800	0,0636	0,8736	1,464	28,43
0,2881	0,6240	0,0879	0,8632	1,349	24,00
0,3222	0,5614	0,1164	0,8535	1,211	19,57
0,3518	0,4944	0,1535	0,8455	1,074	16,43
0,4135	0,3991	0,1873	0,8341	0,942	13,68
0,3918	0,3757	0,2326	0,8356	0,907	12,00
0,3920	0,2741	0,3336	0,8324	0,755	8,70
0,3711	0,2240	0,4050	0,8330	0,700	7,54

Tabelle 2. Propanol-(2)-Wasser-Benzol

$\Sigma P_k x_k$	$P_{1,2,3}$	Abweichung vom Mittelwert in %	$\Sigma L_k x_k$	$L_{1,2,3}$	Abweichung vom Mittelwert in %
26,474	27,94	2,594	0,9242	0,9294	0,280
28,562	30,94	3,997	0,9070	0,9160	0,492
30,436	33,68	5,059	0,8898	0,9016	0,659
32,197	36,31	6,008	0,8700	0,8845	0,826
34,117	38,92	6,579	0,8471	0,8610	0,814
35,890	41,61	7,381	0,8188	0,8371	1,105
39,211	45,27	7,173	0,7896	0,8089	1,329
38,572	45,60	8,151	0,7620	0,7857	1,531
39,509	47,18	8,849	0,6944	0,7196	1,782
39,161	47,73	9,860	0,6495	0,6857	2,711

[4] *N. A. Lange*, „Handbook of Chemistry", Handbook Publishers, Inc., Sandusky, Ohio (1949).

[5] *A. I. Vogel*, „Practical Organic Chemistry", Longmans, London, 2nd ed., 1951, 168.

[6] *A. A. Maryott*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 3079 (1941).

Tabelle 3. Propanol-(2)-Wasser

Molenbruch Propanol-(2) x_1	Molenbruch Wasser x_2	Dichte	Viskosität in cP	DK
—	1,0000	0,9941	0,723	74,94
0,0230	0,9770	0,9813	0,947	71,00
0,0514	0,9486	0,9692	1,248	66,25
0,0956	0,9044	0,9499	1,639	58,22
0,1578	0,8422	0,9226	1,954	49,72
0,1914	0,8086	0,9097	2,040	45,98
0,2619	0,7381	0,8857	2,116	38,62
0,3526	0,6474	0,8618	2,095	32,47
0,4829	0,5171	0,8354	1,938	26,51
0,6797	0,3203	0,8072	1,699	20,70
0,8819	0,1183	0,7866	1,529	18,35
1,0000	—	0,7736	1,550	17,80

Tabelle 4. Propanol-(2)-Wasser

$\Sigma P_k x_k$	$P_{1,2,}$	Abweichung vom Mittelwert in %	$\Sigma L_k x_k$	$L_{1,2}$	Abweichung vom Mittelwert in %
—	17,42	—	—	0,9610	—
18,551	18,57	0,0512	0,9586	0,9590	0,0209
19,908	19,90	0,0201	0,9552	0,9559	0,0366
22,051	22,05	0,0023	0,9503	0,9504	0,0053
25,070	25,17	0,1991	0,9432	0,9419	0,0690
26,690	26,86	0,3174	0,9393	0,9376	0,0906
30,130	30,38	0,4130	0,9317	0,9262	0,2960
34,510	34,77	0,3753	0,9212	0,9128	0,4580
40,825	41,05	0,2748	0,9065	0,8948	0,6204
50,368	50,12	0,2468	0,8843	0,8680	0,9303
60,274	59,73	0,4533	0,8617	0,8523	0,5484
—	65,91	—	—	0,8484	—

Tabelle 5. Propanol-(2)-Benzol

Molenbruch Propanol-(2) x_1	Molenbruch Benzol x_2	Dichte	Viskosität in cP	DK
1,0000	—	0,7736	1,5500	17,80
0,9528	0,0472	0,7791	1,0690	15,74
0,8677	0,1323	0,7866	0,9033	14,50
0,7688	0,2317	0,7956	0,7793	11,65
0,6760	0,3240	0,8032	0,6974	10,06
0,5844	0,4156	0,8106	0,6442	8,20
0,5336	0,4664	0,8155	0,6244	7,22
0,4389	0,5611	0,8231	0,5898	5,71
0,3357	0,6643	0,8322	0,5746	4,43
0,2340	0,7660	0,8405	0,5632	3,50
0,1218	0,8782	0,8504	0,5542	2,82
—	1,0000	0,8631	0,5210	2,26

Tabelle 6. Propanol-(2)-Benzol

$\Sigma P_k x_k$	$P_{1,2}$	Abweichung vom Mittelwert in %	$\Sigma L_k x_k$	$L_{1,2}$	Abweichung vom Mittelwert in %
—	65,91	—	—	0,8484	—
64,05	64,95	0,698	0,8222	0,8308	0,520
60,71	64,97	3,389	0,7750	0,8181	2,705
56,80	63,01	5,184	0,7199	0,7803	4,025
53,19	61,66	7,374	0,6690	0,7513	5,793
49,60	58,84	8,519	0,6184	0,7058	6,600
47,64	56,71	8,692	0,5905	0,6547	5,146
43,90	52,10	8,543	0,5378	0,6108	6,356
39,86	46,20	7,367	0,4807	0,5334	5,216
35,88	39,96	5,380	0,4245	0,4544	3,402
31,48	33,73	3,449	0,3624	0,3777	2,067
—	26,69	—	—	0,2950	—

und in einem Pyrex-Kolben aufbewahrt. Leitfähigkeitswasser wurde in einer aus Pyrexglas gefertigten Destillationsanlage destilliert, frei von CO_2 gehalten und vor und nach der Destillation durch Messung der DK geprüft; dieses Wasser wurde während der ganzen Untersuchung verwendet.

Die erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 1—6 wiedergegeben.

Diskussion

Wir haben versucht, die bekannte Gleichung der Molpolarisation einer Mischung

$$P_{1,2,\ldots k} = \frac{\varepsilon_{1,2,\ldots k} - 1}{\varepsilon_{1,2,\ldots k} + 2} = \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2 + \ldots + M_k x_k}{d_{1,2,\ldots k}} \qquad (1)$$

mit den Daten, die wir für das ternäre System beim Verschwinden der Phasengrenzfläche erhielten, zu prüfen. Kolonne 3 der Tab. 2 zeigt eindeutig, daß Gl. (1) hier nicht angewandt werden kann.

Van Arkel und *Snoek*[7] einerseits und *Sugden*[8, 9] andererseits haben die grundlegende Bedeutung der Volumspolarisation gegenüber der Molpolarisation für die Erklärung der physikalisch-chemischen Eigenschaften in Ausdrücken ihrer Komponenten hervorgehoben.

Böttcher[10] leitete die Gleichung

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon - 2} = \Sigma\, \varphi_k \cdot \frac{\varepsilon_k - 1}{\varepsilon_k + 2} \qquad (2)$$

ab, die vollkommen der Gleichung

[7] *A. E. van Arkel* and *J. L. Snoek*, Trans. Faraday. Soc. **30**, 710 (1934).
[8] *S. Sugden*, Nature **133**, 415 (1934).
[9] *S. Sugden*, Trans. Faraday Soc. **30**, 720 (1934).
[10] *C. J. F. Böttcher*, „Theory of Electric Polarisation" Elsevier, Amsterdam, 1952, 203.

$$L_{1,\,2,\,\ldots\,k} = L_1\,V_1 + L_2\,V_2 + \ldots + L_k\,V_k \tag{3}$$

entspricht, worin bedeuten:

$L_{1,2,\ldots k} = \dfrac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$ ... Volumspolarisation der Mischung

$V_k = \varphi_k$ ... Volumsfraktion der Komponente k und

$L_k = \dfrac{\varepsilon_k - 1}{\varepsilon_k + 2}$ Volumspolarisation der Komponente k.

In Gl. (3) ist V_k das Verhältnis des Volumens v_k der Komponente k zu dem Gesamtvolumen $(v_1 + v_2 + \ldots + v_k)$ der Mischung. Bezeichnen $n_1, n_2, \ldots n_k$ die Zahl der Moleküle, die in v_1 bzw. v_2 bzw. $\ldots v_k$ enthalten sind, ist die Volumsfraktion $V_k = v_k/\Sigma v_k = (n_k\,\bar{v}_k)/(\Sigma n_k\,\bar{v}_k)$. Nehmen wir an, daß

$$\bar{v}_1 = \bar{v}_2 = \ldots = \bar{v}_k, \tag{4}$$

wird die Volumsfraktion $V_k = n_k/\Sigma n_k = x_k$ dem Molenbruch gleich. Da die gemessene totale Volumspolarisation der Mischung $L_{1,\,2,\,\ldots\,k}$ der Summe der Beiträge der Σn_k Moleküle entspricht, können wir für sie schreiben

$$\Sigma\,L_k\,x_k = L_{1,\,2,\,\ldots\,k} \tag{5}$$

Die experimentellen Resultate (Kolonne 6 der Tab. 2) stehen mit Gl. (5) in ausgezeichneter Übereinstimmung, während die wohlbekannte Gl. (1) durchaus versagt.

Wie die Tab. 4 und 6 zeigen, stehen die Gln. (1) und (5) in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen des binären Systems Propanol-(2)-Wasser, sind aber beide nicht für das binäre System Propanol-(2)-Benzol anwendbar. (*Åkerlöf*[11] bestimmte die *DK* von Mischungen von Propanol-(2) mit Wasser bei 25° C, während unsere, in Tab. 3 gesammelten Daten bei 35° C erhalten wurden.)

In unserem Laboratorium[12] wurde an dreizehn bisher untersuchten ternären Systemen die allgemeine Beobachtung gemacht, daß Gl. (1) vollständig versagt, während Gl. (5) gerade beim Mischungspunkt mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang steht; ferner daß für polar-polare binäre Mischungen sowohl Gl. (1) als auch (5) anwendbar sind, während für polar-nicht polare binäre Kombinationen beide Gleichungen versagen. Aus diesen Beobachtungen kann man den Schluß ziehen, daß im allgemeinen Gl. (5) in keiner Weise besser ist als Gl. (1), die erstere aber besser die Verhältnisse beim Verschwinden der Phasengrenzfläche in ternären Systemen wiedergibt.

[11] *G. Åkerlöf*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 4125 (1932).

[12] *K. M. Somasundaram*, Ph. D. thesis, Annamalai University, 1958.

Bei der Ableitung der Gl. (5) wurde angenommen, daß das Volumen der einzelnen, in der Mischung enthaltenen Moleküle gleich sei, was tatsächlich kaum zutreffen wird. Es scheint daher — in umgekehrter Folge betrachtet — die Gl. (4) vielleicht eine Bedingung für das Verschwinden der Phasengrenzfläche zu sein. In anderen Worten: die Volumina der Moleküle der verschiedenen Molekülarten müssen beim Verschwinden der Phasengrenzfläche einander gleich werden; d. h. zwei Phasen werden dann homogen, wenn Gl. (4) erfüllt ist. Wir prüfen im folgenden, welche Folgerungen sich aus der Gültigkeit der Gl. (4) beim Mischungspunkt ergeben.

Für gewöhnlich ermittelt man das Molvolumen einer Substanz, indem man ihr Molekulargewicht durch ihre makroskopische Massendichte dividiert. Das so erhaltene Molvolumen entspricht der Summe der Volumina der Moleküle *und* der Lücken zwischen ihnen und gibt daher keine Auskunft über die tatsächliche Größe des Moleküls. Wir können für es $(V_{ma} + \Phi_L)$ schreiben, worin Φ_L das den Lücken und V_{ma} das den Molekülen tatsächlich entsprechende Volumen bedeuten. In diesem Zusammenhang muß — wenn die Gl. (5) den Zustand beim Mischungspunkt gut beschreibt — umgekehrt die Bedingung gelten:

$$(V_{ma} + \Phi_L)_1 = (V_{ma} + \Phi_L)_2 = (V_{ma} + \Phi_L)_3 \qquad (6)$$

Natürlich ist Φ_L eine individuelle, charakteristische Konstante für eine gegebene Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur. Die Erfüllung der Gl. (6) scheint daher eine Vorbedingung für die gegenseitige Mischbarkeit von Flüssigkeiten zu sein. Die Gl. (6) scheint zu beinhalten, daß beim Mischungspunkt die Moleküle ohne Rücksicht auf ihre Größe und unter entsprechender Einstellung der individuellen Φ_L-Faktoren gleich große Räume beanspruchen. Für eine erfolgreiche Theorie der Mischbarkeit in flüssigen Systemen scheint ein vollständiges Verstehen dieser Φ_L-Faktoren der Gl. (6) in allen ihren qualitativen und quantitativen Aspekten in Zukunft notwendig zu sein.

Über den oxydativen Abbau von *myo*-Inosit durch einige Sproßpilzarten

Von

R. G. Janke, C. Jungwirth, I. B. Dawid und **O. Hoffmann-Ostenhof**

Aus dem Institut für Biochemische Technologie und Mikrobiologie der Technischen Hochschule, Wien, und dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 24. April 1959)

Unter 36 untersuchten Sproßpilzarten erwiesen sich drei, nämlich *Schwanniomyces occidentalis*, *Cryptococcus neoformans* und *Candida krusei*, dazu befähigt, auf einem Nährboden, der *myo*-Inosit als einzige Kohlenstoffquelle enthält, zu wachsen und auch Inosit oxydativ abzubauen.

Die Untersuchung an *Schwanniomyces occidentalis* ergab, daß das für die Oxydation von *myo*-Inosit verantwortliche Enzymsystem nicht konstitutiv ist, sondern durch Inosit induziert wird. Beim oxydativen Abbau von Inosit werden pro Mol Inosit drei Mole Sauerstoff aufgenommen bzw. drei Mole Kohlendioxyd gebildet.

Einleitung

Es ist bekannt, daß *myo*-Inosit sowohl von einigen Bakterienarten als auch vom tierischen Gewebe oxydativ abgebaut wird. Die Oxydation des Inosits wurde von verschiedenen Autoren eingehend untersucht; es stellte sich dabei heraus, daß die Reaktion je nach dem Organismus verschiedenen Mechanismen folgt.

Acetobacter suboxydans oxydiert *myo*-Inosit und nahe verwandte Cyclite zu den entsprechenden Mono- und Diketonen[1, 2]; *Aerobacter aerogenes* ist zu einem weiteren oxydativen Abbau des Inosits imstande, wobei pro Mol oxydiertem Inosit drei Mole CO_2 entstehen[3]. Auf Grund

[1] *A. J. Kluyver* und *F. J. G. de Leeuw*, Tijdschr. vergelijk. Geneesk. **10**, 170 (1924).

[2] *B. Magasanik* und *E. Chargaff*, J. Biol. Chem. **174**, 173 (1948).

[3] *B. Magasanik*, J. Biol. Chem. **205**, 1019 (1953).

von Versuchen mit präsumptiven Zwischenprodukten nimmt *Magasanik* bei *A. aerogenes* an, daß die ersten Reaktionsschritte die Oxydation des *myo*-Inosits zum Monoketo-Inosit (Inosose) und dann zur entsprechenden Diketoverbindung sind. Für den weiteren Verlauf wird eine Ringöffnung und ein weiterer Abbau bis zum C_3-Körper postuliert. Dieses Enzymsystem ist in *A. aerogenes* nur dann nachweisbar, wenn der Organismus vorher auf einem Inosit als einziges Kohlehydrat enthaltenden Medium gewachsen ist; es handelt sich somit um ein induzierbares Enzymsystem.

Ganz anders scheinen die Verhältnisse im tierischen Gewebe zu liegen: *Charalampous*[4] konnte bei Versuchen mit Präparationen aus Rattenniere eine Oxydation des *myo*-Inosits zu Glucuronsäure beobachten.

Wir stellten uns die Aufgabe zu prüfen, ob sich auch in Sproßpilzen Enzymsysteme finden, die zur Oxydation von Inosit imstande sind. Es konnte mit Sicherheit geschlossen werden, daß Sproßpilzarten, welche auf Inosit als einziger Kohlenstoffquelle wachsen können, derartige Enzymsysteme besitzen müssen. Bei der Untersuchung von insgesamt 36 verschiedenen Sproßpilzarten fanden sich tatsächlich drei, die auf Inosit gut wachsen konnten und auch Enzymsysteme der Inositoxydation besaßen. In der Folge war zu prüfen, ob es sich hier um konstitutive oder induzierbare Enzymsysteme handelt und welchem Mechanismus die Dissimilation des Inosits folgt.

Methodischer Teil

Züchtung: Das Grundnährmedium, welches bei unseren Versuchen angewandt wurde, war das Medium von *Reader*[5], welches folgende Salze in 1000 ml Wasser enthält: 3 g $(NH_4)_2SO_4$, 1 g KH_2PO_4, 0,5 g NaCl, 0,4 g $Ca(NO_3)_2$ und 0,16 g K_2HPO_4. Als Kohlehydrat wurden 10 g Glucose bzw. dieselbe Menge *myo*-Inosit (Fluka, Buchs, „für bakteriologische Zwecke") zugesetzt; weiters enthielt der Nährboden für die Plattenversuche 15 g Agar pro 1000 ml.

Dieses Grundmedium wurde je nach den Erfordernissen modifiziert. Als sich herausgestellt hatte, daß die drei Arten, welche gut zur Verwertung des Inosits als einziger Kohlenstoffquelle imstande sind, auf diesem Medium kein optimales Wachstum zeigen, wurden in späteren Versuchen folgende Wuchsstoffe zugesetzt[6]: 2 µg Biotin, 400 µg Calciumpantothenat, 200 µg Riboflavin, 200 µg *p*-Aminobenzoesäure, 400 µg Thiaminhydrochlorid, 400 µg Nicotinsäureamid und 400 µg Pyridoxinhydrochlorid (sämtlich pro 1000 ml Nährmedium).

Die Salzlösungen und die Kohlehydratlösungen wurden getrennt der fraktionierten Sterilisation unterworfen; die Vitaminlösungen wurden momentautoklaviert.

Die einzelnen Sproßpilzarten wurden vor den Züchtungsversuchen 48 Stdn. lang bei 29° auf einem Biomalz-Agar wachsen gelassen und von diesem auf das Grundmedium überimpft. Die Kulturen wurden 1 Woche lang täglich auf ihr Wachstum geprüft.

---

[4] *F. C. Charalampous* und *C. Lyras*, J. Biol. Chem. **228**, 1 (1957).

[5] *V. Reader*, Biochem. J. **21**, 904 (1927).

[6] *L. J. Wickerham* und *A. K. Burton*, J. Bacteriol. **56**, 363 (1948).

Um für manometrische Versuche ausreichende Mengen der auf Inosit wachsenden Sproßpilze zu erhalten, wurden diese auf einem flüssigen Nährmedium weiter gezüchtet. Zu diesem Zweck wurden die Kulturen nach 48 Stdn. Wachstum auf dem festen Medium auf ein flüssiges *Reader*-Medium mit Inosit als Kohlehydrat und den oben genannten Vitaminzusätzen überimpft.

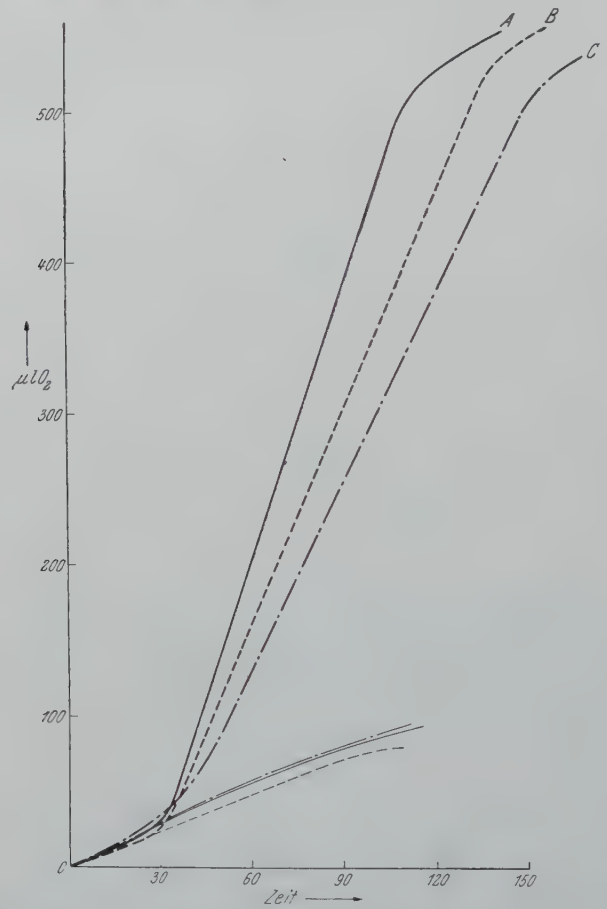


Abb. 1. Sauerstoffaufnahme verschiedener Sproßpilzarten in Gegenwart von *myo*-Inosit als einzigem veratembaren Substrat. Jedes *Warburg*-Kölbchen enthielt 1 ml Phosphatpuffer (1/15 m) pH 6, 1 ml Hefesuspension (0,5—1,5 mg N) und 0,5 ml Substratlösung (7 µMole Inosit). Temperatur 29°.
A *Schwanniomyces occidentalis* B *Cryptococcus neoformans* C *Candida krusei*

Dazu wurden je 50 ml Nährmedium in 200 ml Erlenmeyerkolben steril abgefüllt, die Kultur von dem festen Medium übertragen, die Kolben mit speziellen Wattehauben für die aerobe Züchtung[7] verschlossen und bei 29° 6—8 Tage lang geschüttelt. 3 Stdn. vor der Ernte wurden zu jedem Kolben 5 ml einer 10proz. Lösung von *myo*-Inosit zugesetzt, um eventuelle Schädigungen

[7] *A. Janke*, Arch. Mikrobiol. **17**, 155 (1952).

der Zellen durch Erschöpfung des Nährbodens auszugleichen. Die Zellen wurden durch Abzentrifugieren geerntet, zweimal mit Wasser gewaschen und in Wasser suspendiert.

Untersuchung der Oxydation von Inosit bzw. Glucose durch die Sproßpilzzellen. Für diese Versuche wurde die übliche manometrische Technik angewandt[8]. Die genauen Bedingungen der einzelnen Experimente werden bei der Darstellung der Ergebnisse angegeben.

Ergebnisse

Für die Untersuchung, welche Sproßpilzarten imstande sind, auf *myo*-Inosit als einziger Kohlenstoffquelle zu wachsen, stand uns die Hefesammlung des Instituts für Biochemische Technologie und Mikrobiologie der Technischen Hochschule Wien zur Verfügung. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die drei Hefearten, welche auf dem Inosit-Medium starkes Wachstum zeigten, wurden nunmehr auf ihre Fähigkeit, Inosit zu oxydieren, geprüft. Wie aus Abb. 1 hervorgeht, zeigten alle drei Arten Sauerstoffaufnahme in Anwesenheit von Inosit als einzigem oxydierbarem Substrat.

Tabelle 1. Übersicht über die Sproßpilzarten, welche auf ihre Fähigkeit, auf *myo*-Inosit als einziger Kohlenstoffquelle zu wachsen, geprüft wurden*

Name der Art (Nomenklatur nach *Lodder*[9])	Ergebnis
Schizosaccharomyces pombe (Lindner)	—
Schizosaccharomyces octoporus (Beijerinck)	—
Saccharomyces fragilis (Jörg.)	—
Saccharomyces cerevisiae (Hansen)	—
Saccharomyces cerevisiae var. ellipsoideus (Hansen)	—
Saccharomyces cerevisiae Schönbrunn (Hansen)	—
Saccharomyces cerevisiae Rasse II (Hansen)	—
Saccharomyces carlsbergensis (Hansen)	—
Hanseniaspora apiculata (Lindner)	—
Hansenula saturnus (Klöcker)	—
Hansenula anomala (Hansen)	—
Schwanniomyces occidentalis (Klöcker)	+
Pichia membranaefaciens (Hansen)	—
Pichia farinosa (Lindner-Hansen)	—
Zygosaccharomyces priorianus (Klöcker)	—
Debariomyces globosus (Klöcker)	—
Sporobolomyces salmonicolor (Fischer-Brebeck)	—
Cryptococcus albidus (Saito-Skinner)	(+)
Cryptococcus neoformans (Sanf.-Vuill.)	+
Brettanomyces bruxellensis (Kuff.-v. Laer)	—

* Sämtliche Versuche wurden auf *Reader*-Medium mit Zusatz von *myo*-Inosit, aber ohne Zugabe von Wirkstoffen durchgeführt; + bedeutet gutes Wachstum, (+) schwaches Wachstum und — kein Wachstum.

[8] *W. W. Umbreit, R. H. Burris* und *J. F. Stauffer*, Manometric Techniques. 3. Aufl. Minneapolis 1957.

[9] *J. Lodder*, The Yeasts. A Taxonomic Study. Amsterdam 1952.

Name der Art (Nomenklatur nach *Lodder*[9])	Ergebnis
Torula molischiana (Zikes)	—
Torula globosa (Olson-Hammer)	—
Torula pulcherrima (Lindner)	—
Torula utilis (Henneb.)	—
Torulopsis minor (Poll.-Nann.)	—
Candida albicans (Robin-Berkh.)	—
Candida tropicalis (Cast.-Berkh.)	—
Candida pseudotropicalis (Cast.)	—
Candida humicola (Didd.-Lodd.)	—
Candida krusei (Cast.-Berkh.)	+
Candida guillermondii (Cast.)	—
Candida pulcherrima (Lindner)	—
Candida lipolytica (Harrison)	—
Mycoderma lafarii (Janke)	—
Kloeckera (Janke)	—

Zu den weiteren Untersuchungen wurde nur mehr *Schwanniomyces occidentalis* verwendet.

Zur Prüfung, ob das für den oxydativen Abbau von Inosit verantwortliche Enzymsystem konstitutiv ist, d. h. in den Zellen immer aktiv vorhanden ist, oder erst durch das Wachstum des Sproßpilzes auf dem Inosit-Medium induziert wird, wurde folgender Versuch unternommen: *Schwanniomyces occidentalis* wurde unter sonst völlig gleichartigen Bedingungen auf flüssigem *Reader*-Nährmedium mit Zusatz der oben genannten Wuchsstoffe in zwei Kulturgefäßen, von denen das eine *myo*-Inosit und das andere Glucose als einzige Kohlenstoffquelle enthielt, gezüchtet. Die Zellen wurden dann in der beschriebenen Weise geerntet und der manometrischen Untersuchung ihrer Fähigkeit, Inosit zu oxy-

Tabelle 2. Die Oxydation von *myo*-Inosit durch *Schwanniomyces occidentalis*

Jedes *Warburg*-Kölbchen enthielt: 1 ml Phosphatpuffer (1/15 m) pH 6, 1 ml Hefesuspension (entsprechend ungefähr 0,5 mg N) und 0,5 ml Substratlösung (7 µMole Inosit). Die Analyse ergab, daß die Zellen nur 6,66 µMole Inosit resorbierten bzw. oxydierten, da nach dem Versuch 0,34 µMole aus dem Kölbchen rückgewonnen wurden

Versuch Nr.	O_2-Verbrauch		CO_2, gebildet	
	µl	in Molen pro Mol Inosit	µl	in Molen pro Mol Inosit
1	380	2,55	399	2,67
2	420	2,80	450	3,02
3	400	2,68	410	2,75

dieren, unterzogen. Die Ergebnisse, die in Abb. 2 dargestellt sind, zeigen, daß die auf Glucose gewachsenen Zellen anfangs nicht zur Inosit-Oxydation imstande sind und diese Fähigkeit erst nach einer Induktions-

periode gewinnen, während die auf Inosit gewachsenen Zellen sofort Inosit oxydieren können.

Wenn aber analoge Versuche zur Induktion des Inosit abbauenden Enzymsystems in Gegenwart von 2,4-Dinitrophenol (10^{-4} molar) durchgeführt werden, so ist die Fähigkeit der Zellen, Inosit zu oxydieren, deut-

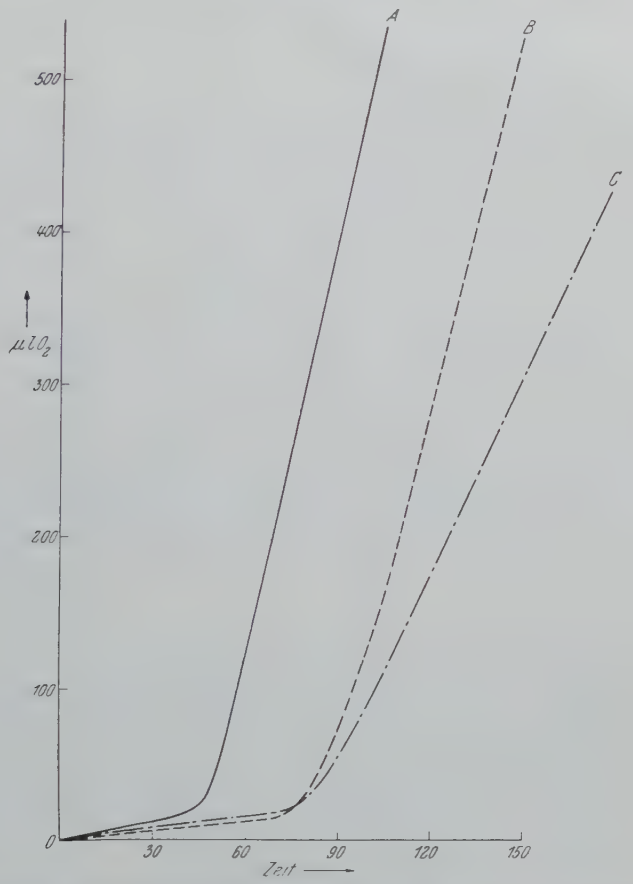


Abb. 2. Sauerstoffaufnahme von *Schwanniomyces occidentalis* in Gegenwart von *myo*-Inosit als einzigem veratembaren Substrat. Bedingungen wie in Abb. 1
A Zellen, die auf Inosit gewachsen sind,
B Zellen, die auf Glucose gewachsen sind.
C Zellen, die auf Glucose gewachsen sind und denen beim Oxydationsversuch 2,4-Dinitrophenol (10^{-4} molar) zugesetzt wurde

lich vermindert, aber nicht vollständig unterbunden (Kurve C in Abb. 2), während die Substanz in dieser Konzentration die Oxydation von Inosit durch auf Inosit gewachsene Zellen nicht beeinflußt.

Quantitative Versuche über die Oxydation des Inosits durch die Zellen ergaben, daß pro Mol eingesetztem Inosit 2,55 bis 2,8 Mole O_2

verbraucht und 2,67 bis 3,02 Mole CO_2 gebildet werden (Tab. 2). Parallelversuche, bei welchen an Stelle von Phosphatpuffer $^1/_{15}$ m Phthalatpuffer, pH 6, verwendet wurde, ergaben völlig gleichartige Resultate.

Diskussion

Die Ergebnisse, über welche hier berichtet wurde, zeigen, daß von den von uns untersuchten Sproßpilzen unter den angewandten Versuchsbedingungen die drei erwähnten Arten imstande sind, auf einem Nährboden, der *myo*-Inosit als einzige Kohlenstoffquelle enthält, gut zu wachsen und auch Inosit oxydativ abzubauen. Allerdings sind die Enzymsysteme, welche den oxydativen Abbau des Inosits katalysieren, zumindest in derjenigen Sproßpilzart, die wir näher untersucht haben, nicht immer aktiv in den Zellen vorhanden, sondern werden erst unter dem Einfluß von Inosit gebildet. Es handelt sich somit um ein induzierbares Enzymsystem. Es ist bereits seit längerer Zeit bekannt, daß 2,4-Dinitrophenol die Bildung induzierbarer Enzyme hemmt[10]. Die Substanz soll die zwei sonst miteinander gekoppelten Vorgänge der Atmung und oxydativen Phosphorylierung entkoppeln, wodurch die für die Synthese von Enzymproteinen erforderliche Phosphatbindungsenergie nur in einem weitaus verringerten Ausmaß zur Verfügung steht. Alle unsere Ergebnisse über die Induzierbarkeit des Enzymsystems der Inosit-Oxydation sind vollständig analog den seinerzeit von *Magasanik*[11] erhobenen Befunden über das inositabbauende Enzymsystem von *Aerobacter aerogenes*.

Ebenfalls mit den an *Aerobacter* gefundenen Ergebnissen[3] stimmt unsere Beobachtung überein, daß pro Mol Inosit etwa drei Mole Sauerstoff verbraucht und etwa drei Mole Kohlendioxyd gebildet werden.

Die Befunde, über welche hier berichtet wurde, sprechen jedenfalls eher dafür, daß *Schwanniomyces occidentalis* Inosit in ähnlicher Weise abbaut wie *Aerobacter aerogenes*, während die beiden anderen bekannten Abbauwege, wie sie in *Acetobacter suboxydans* und in tierischen Geweben beobachtet wurden, offenbar auszuschließen sind. Es wird nunmehr unsere weitere Aufgabe sein, den Mechanismus der Inosit-Oxydation in unserer Sproßpilzart klarzulegen und die dafür verantwortlichen Enzyme zu charakterisieren.

Der Leiter der hier beteiligten Arbeitsgruppe am I. Chemischen Institut (O. H.-O.) dankt der Firma Austria Tabakwerke A. G., vormals Österreichische Tabakregie, Wien, für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

[10] *S. Spiegelman, J. M. Reiner* und *R. Cohnberg*, J. Gen. Physiol. **31**, 27 (1947).

[11] *B. Magasanik*, J. Biol. Chem. **205**, 1006 (1953).

Über die ω-CO-Schwingung in O- und N-Acetylverbindungen und ihre Anwendung zum differenzierten Nachweis von OH- und NH-Gruppen

Von

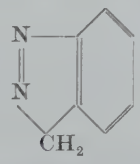
J. Derkosch und **E. Rieger**

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 27. April 1959)

Es wird gezeigt, daß mit Hilfe der ω-C=O-Frequenz von O-Acetylverbindungen auf die Art der ursprünglichen OH-Gruppe geschlossen werden kann; bei N-Acetylverbindungen können in ähnlicher Weise Schlüsse auf die anderen nächsten Substituenten des N-Atoms gezogen werden. Auf die Bedeutung einer solchen IR-Analyse bei unlöslichen Verbindungen wird hingewiesen.

Bei der Einwirkung von Diazoalkanen auf ortho-Chinolacetate entstehen Hydroxymethyl-indazole[1]. Im Verlaufe dieser Untersuchungen hatten wir uns mit den IR-Spektren der genannten Verbindungstypen zu beschäftigen. Da diese einerseits in allen in der IR-Spektroskopie gebräuchlichen Lösungsmitteln weitgehend unlöslich sind, andererseits aber die Festkörperspektren (als KBr-Preßlinge aufgenommen) im 3 μ-



Gebiet nur beschränkt deutbar waren, war auch ein differenzierter Nachweis von OH neben NH nicht einwandfrei möglich. Dies war aber in Hinblick auf die Möglichkeit einer NH-freien, tautomeren Form von

[1] *F. Wessely, E. Schinzel, G. Spiteller* und *P. Klezl*, Mh. Chem. **90**, 96 (1959).

Interesse. Ein Ausweichen in der Deutung auf andere charakteristische Schwingungen außer den H-Valenzschwingungen versprach wegen des komplizierten Molekülbaues auch nur wenig Erfolg. Die Acetylierung solcher Hydroxy-indazole erlaubt aber indirekt den Nachweis einer NH- bzw. OH-Gruppe, da sich die ω-C=O-Frequenzen von $OCOCH_3$ charakteristisch von denen der $NCOCH_3$-Gruppe unterscheiden. Wir werden weiter unten zeigen, daß die Unterschiede der ω-C=O-Schwingung differenzierte sind und so auch nähere Rückschlüsse auf die chemische Natur der OH- bzw. NH-Gruppen gezogen werden können.

Ähnliche Schwierigkeiten, wie vorstehend für die IR-Spektren von Hydroxy-indazolen beschrieben, hatten wir bei der Deutung der Spektren von Derivaten des o-Hydroxy-benzylcyanids — wie sie bei der *Michael*-Addition von Chinolacetaten erhalten wurden[2] — zu überwinden. Auch dort führt eine Acetylierung der Verbindungen im gewissen Umfang zu einer leichteren Deutbarkeit der Spektren. Wir möchten uns aber eine ausführliche Darlegung des letztgenannten Sachverhaltes vorbehalten, da die diesbezüglichen Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind.

Auf Grund dieser angeführten Erfahrungen halten wir einen indirekten Nachweis von OH-, NH_2-, NH-Gruppen (einzeln oder nebeneinander) nach Acetylierung in allen jenen Fällen für erfolgreich, wo wegen der schweren Löslichkeit der Verbindung und dem damit manchmal verbundenen komplexen Charakter des IR-Spektrums im 3 μ-Bereich eine einwandfreie Deutung der OH- bzw. NH-Valenzfrequenz nicht oder nur beschränkt möglich ist. Die häufig beschriebene Benzoylierung mag zu besser kristallisierbaren Verbindungen führen, bringt aber durch den Phenylrest eine weitere bandenreiche Gruppe mit großem Einfluß in das Spektrum. Es darf als verwunderlich bezeichnet werden, daß trotz weitgehender Kenntnis der IR-Spektren von O- bzw. N-Acetylverbindungen der skizzierte „indirekte" Nachweis von solchen Hydroxy- bzw. Aminogruppen bisher nur fallweise, keineswegs aber systematisch angewandt wurde. Selbstverständlich sind wir uns bewußt, daß der Rückschluß von den Acetylverbindungen auf die Ausgangsverbindung besonders nach energisch durchgeführter Acetylierung infolge möglicher Umlagerungen nur bedingt statthaft ist.

Wir möchten im folgenden die bislang bekannten IR-Frequenzen von O- bzw. N-Acetylverbindungen kurz zusammenfassen, darüber hinaus ergänzend unsere eigenen Messungen sowie die Schlüsse für eine möglichst allgemeine Anwendung bringen.

Die O-Acetylverbindungen können für den vorliegenden Fall in die Gruppe der Essigsäureester von Alkoholen, in die der Phenol- bzw. Enolacetate und in die zwischen den beiden Gruppen liegenden Chinolacetate eingeteilt werden. Formal könnten noch die gemischten Anhydride $RCO\text{-}O\text{-}COCH_3$ hinzugezählt werden. Da aber die „nicht acetylierten" Produkte in diesem Fall

[2] *F. Langer, F. Wessely, W. Specht* und *P. Klezl*, Mh. Chem. **89**, 239 (1958).

die IR-spektroskopisch meist eindeutig identifizierbaren Carbonsäuren darstellen, mögen diese Anhydride hier außer Betracht bleiben. Es sei lediglich darauf verwiesen, daß auch die Anhydride sich in das allgemeingültige Schema einordnen lassen, daß nämlich bei Ersatz eines aciden H einer OH-Gruppe die ω-C=O-Frequenz mit der Acidität ansteigt.

Bellamy[3] führt als Bereich für die Essigsäureester von Alkoholen den Bereich 1735—1750 K an, für jene von Phenolen oder Enolen 1745 bis 1770 K. *Thompson* und *Jameson*[4] finden für die Acetate gesättigter Alkohole ω-C=O-Frequenzen um 1740 K, lediglich für Methylacetat steigt der Wert auf 1750 K. Für Vinylacetat als Enolacetat finden die Autoren 1763, für Phenylacetat 1769 K. *Leonard* und *Owens*[5] führen für Enolacetate den Bereich 1755—1760 K an. Unsere Erfahrungen an zahlreichen Estern, besonders Phenolestern, stehen damit in Übereinstimmung. Zum Beispiel finden wir für O-Acetyl-acetessigester in Lösung zwei Banden bei 1724 und 1772 K, wovon die höherfrequente zweifellos der Acetylgruppe zukommt. Im homogenen flüssigen Zustand sinkt diese Bande auf 1768 K. O-Acetyl-salicylsäure gibt eine Acetylfrequenz bei 1780 K. Wir möchten daher zusätzlich bemerken, daß die erste Gruppe den Wert von 1745 K sehr selten überschreitet, die zweite Gruppe den Wert von 1745 K ebenso selten unterschreitet, wohl aber bis 1780 K ansteigt. Übergang zu Lösungen (üblicherweise in CCl_4 oder CH_2Cl_2) bewirkt gegenüber dem Festzustand oder dem flüssigen homogenen Zustand bei der Gruppe der Alkoholester keine oder nur eine geringe Verschiebung, bei den Phenol- und Enolestern eine Frequenzsteigerung bis zu 25 K. Die Chinolacetate und die damit nahe verwandten Chinondiacetate wurden von uns an zahlreichen Beispielen untersucht. Die ω-C=O-Frequenz der Acetatgruppe liegt dabei in Lösung zwischen 1740 und 1760 K, im festen Zustand meist etwas tiefer. Über diese Substanzklasse soll an anderer Stelle noch ausführlich berichtet werden.

Eine Unterscheidung zwischen phenolischem oder enolischem O-Acetyl ist nach dem Gesagten IR-spektroskopisch nicht möglich, ebensowenig ist eine Entscheidung zwischen primären, sekundären oder tertiären O-Acetylgruppen möglich. Der Unterschied zwischen alkoholischen und phenolischen Acetylverbindungen bleibt auch für unlösliche Verbindungen bestehen, wo die Möglichkeit einer Unterscheidung auf Grund der verschiedenen Integralintensität von alkoholischen oder phenolischen OH-Gruppen[6] versagt.

Zur Unterscheidung der O-Acetylgruppe von der N-Acetylgruppe kann die C—O-Schwingung herangezogen werden, die im Bereiche von

[3] *L. J. Bellamy* „Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", übersetzt von *W. Brügel*; Steinkopff, Darmstadt 1955.

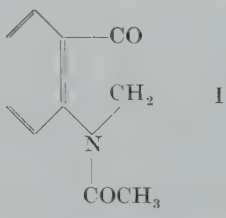
[4] *H. W. Thompson* und *D. A. Jameson*, Spectrochim. Acta **13**, 236 (1958).

[5] *N. J. Leonard* und *F. H. Owens*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6039 (1958).

[6] *R. Moccia* und *H. W. Thompson*; Proc. Roy. Soc. Ser. A **243**, 154 (1957).

1200 bis 1250 K mit einer Intensität gleich, meist sogar größer als die der ω-C=O-Schwingung auftritt.

Für die ω-C=O der N-Acetylgruppe ist ein erheblich weiterer Bereich als bei der O-Acetylgruppe anzusetzen, nämlich 1640 bis 1810 K. Im Bereiche von 1640 bis 1700 K liegen die CO-Frequenzen primärer und sekundärer Monoacylamine, die in ihrer Strukturabhängigkeit und Verschiebung bei Änderung des Aggregatzustandes gut untersucht sind[7]. Strukturmerkmal aller dieser N-Acetylverbindungen ist, daß am N nur höchstens ein Substituent mit beträchtlicher Elektronenacceptorwirkung sitzt. Nur in diesem Fall kann sich nämlich in nennenswertem Maß die mesomere Grenzstruktur $>N^{\pm}=C-O^{-}$ ausbilden und die ω-C=O mehr oder weniger erheblich unter 1700 K drücken. N-Methylacetamid zeigt die ω-C=O-Frequenz in Lösung bei 1670 K und N-Dimethylacetamid bei 1650 K[7]. Ist in einer N-Acetylverbindung $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!N-CO-CH_3$ $R_1=H$ und besitzt R_2 eine starke Elektronenacceptorwirkung, wie z. B. der Phenylrest, so wird die polare Grenzstruktur bereits zurückgedrängt und die Frequenz der ω-C=O auf 1690 K erhöht. Dieser Bereich bleibt auch dann erhalten, wenn, wie im N-Acetylindoxyl (I), der Stickstoff Glied eines heterocyclischen Ringes wird, wenn nur R_2 gegenüber R_1 keine erhebliche Elektronenacceptorwirkung besitzt, wie dies beim Acetylindoxyl durch die CH_2-Gruppe der Fall ist[8]. Weist nun R_2 ebenso wie R_1



I

eine Elektronenacceptorwirkung auf, oder wird der Stickstoff Teil eines heteroaromatischen Systems, so wird die polare Grenzstruktur noch stärker zurückgedrängt und die CO-Frequenz weiter erhöht. Besonders eindrucksvoll zeigte sich diese Abhängigkeit bei N-Acetylverbindungen N-hältiger einfacher Heteroaromaten[9, 10, 11]. In diese Reihe läßt sich auch recht gut das von uns gemessene N-Acetylcarbazol einordnen. Seine

[7] *A. Gierer*, Z. Naturforsch. **8b**, 654 (1953).

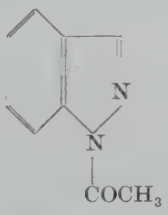
[8] *S. J. Holl, A. E. Kellie, D. G. O'Sullivan* und *P. W. Sadler*; J. Chem. Soc. [London] **1958**, 1217.

[9] *L. J. Bellamy*, Spectrochim. Acta **13**, 60 (1958).

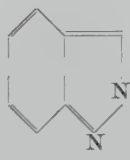
[10] *W. Otting*, Chem. Ber. **89**, 1940 (1956).

[11] *H. A. Staab*, Ann. Chem. **609**, 75, 83 (1957); *H. A. Staab* und *G. Seel*: Ann. Chem. **612**, 187 (1958.)

CO-Frequenz von 1700 K (in Lösung) liegt relativ tief, da formal beide Reste R_1 und R_2 gleich und durch eine Brückenbindung verbunden sind, daher ist die Elektronenacceptorwirkung des mittelständigen Pyrrolringes auf das einsame Elektronenpaar des N geringer als im Indol und auch geringer als im Pyrrol selbst. Die CO-Frequenzen im Acetylindol und Acetylpyrrol liegen bei 1711 K bzw. 1727 K (in Lösung) (vgl. Fußnote[10]). Ersatz einer CH-Gruppe durch den elektronegativeren N erhöht die Elektronenacceptorwirkung des Ringes und damit die CO-Frequenz der N-Acetylverbindung[10]. Dies gilt auch für das erstmals von uns gemessene N-Acetylindazol. Diese Substanz existiert in zwei tautomeren Formen, deren eine Struktur von *Auwers*[12] durch Synthese gestützt erscheint. Die beiden Substanzen zeigen ein verschiedenes IR-Spektrum, die CO-Frequenz der Acetylgruppe liegt bei 1726 K bzw. 1754 K. Auf Grund von Vergleichen der UV-Spektren wäre dem benzenoiden Acetylindazol II die Frequenz bei 1726 K zuzuschreiben[1], die höhere Frequenz dem chinoiden Isomeren III. Dies gilt ganz analog für verschiedene Derivate des Indazols; darüber und über den Versuch, IR-spektroskopische Beweise für diese Strukturzuordnung zu bringen, wird von uns in Kürze an anderer Stelle berichtet werden. Wie auch immer die Zuordnung sei, liegt

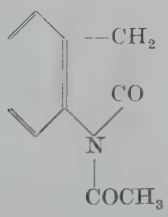


II

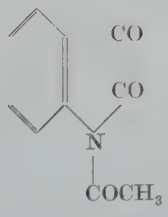


III

die CO-Frequenz dieser Verbindungen höher als im Acetylindol, in Übereinstimmung mit dem Frequenzanstieg in der Reihe der Acetylderivate des Pyrrols, Imidazols etc.[10]. Wie bereits erwähnt, ist die CO-Frequenz auch in solchen Verbindungen erhöht, wo R_1 und R_2 Elektronenacceptorwirkung besitzen und der Stickstoff nicht Glied eines heteroaromatischen Ringes ist. N-Acetyloxindol (IV) zeigt eine der CO-Frequenzen bei 1710 K, N-Acetylisatin (V) bei 1721 K[8]. Die Zuordnung ist dabei



IV



V

[12] *K. v. Auwers*, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2081 (1925).

nicht völlig gesichert. Sie kann nur formal auf die N-Acetylgruppe beschränkt werden, da die CO-Schwingungen vermutlich koppeln. Wir haben außerdem das N-Acetylbenzolsulfanilid, N-Acetylsaccharin, N-Acetylsuccinimid und N-Acetylphthalimid gemessen. Die Zuordnung der ω-C=O beim N-Acetylbenzolsulfanilid ist dabei sichergestellt — in Lösung 1710 K, im festen Zustand 1708 K. Beim Acetylsaccharin wird die Zuordnung bereits schwieriger, es zeigt in Lösung (Methylenchlorid) Banden bei 1759 K und 1733 K. Der Vergleich mit Saccharin (das wegen seiner Schwerlöslichkeit in allen üblichen Lösungsmitteln nur im festen Zustand aufgenommen werden konnte) mit einer CO-Frequenz bei 1721 K (Acetylsaccharin im festen Zustand 1726 K und 1751 K) legt es nahe, die Schwingung bei 1751 K der Acetylgruppe zuzuschreiben. Freilich ist auch hier wie beim N-Acetyloxindol Bandenaufspaltung durch Kopplung der beiden CO-Schwingungen möglich; formal kann aber für die Diskussion von Substitutionseinflüssen die obige Zuordnung beibehalten werden. Erwartungsgemäß werden bei den beiden Säureimiden die Verhältnisse noch komplizierter. In der folgenden Tabelle sind die Frequenzen im 6 μ-Gebiet für Succinimid, Phthalimid sowie die beiden Acetylverbindungen zusammengestellt.

	fest			Lösung		
Succinimid	1700	1773 sh		1726	1751	
Acetylsuccinimid	1710	1755	1800	1729	1760	1806
Phthalimid	1742	1775 sh		1750	1786 sh	
Acetylphthalimid	1742	1764	1797	1751 sh	1721	1810
	1710			1770		

Das Succinimid wurde bereits von *Abramovitch* gemessen[13], von dessen Werten unsere aus ungeklärten Gründen teilweise abweichen. Die Bandenaufspaltung führt er auf eine Kopplung der beiden CO-Schwingungen zurück.

Wenn auch in der Acetylverbindung die CO-Schwingungen zweifellos koppeln, kann man auch hier, ebenfalls formal, wie betont sei, die höchstfrequente Bande um 1800 K der N-Acetylgruppe zuschreiben. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß offenbar die CO-Frequenz der zuletzt genannten N-Acetylverbindungen um so höher liegt, je acider der Wasserstoff am Stickstoff vor der Acetylierung war. Damit erscheint eine gewisse Parallelität mit den O-Acetylverbindungen gegeben.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß nach Acetylierung einer OH-, NH- oder NH_2-hältigen Verbindung eine Differenzierung von OH, NH und NH_2 möglich ist und auch nähere Aussagen über die chemische Natur der OH- oder NH-Gruppen gemacht werden können.

[13] *R. A. Abramovitch*, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 1413.

Experimenteller Teil

Die Darstellung von N-Acetylphthalimid[14] und N-Acetylsuccinimid[15] erfolgte durch mehrstündiges Kochen der Imide mit überschüssigem Acetanhydrid; N-Acetylsuccinimid wurde durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck (Sdp.$_9$ 167°), N-Acetylphthalimid durch Umkristallisieren aus absol. Äthanol gereinigt. N-Acetylindol wurde aus Indolmagnesiumjodid durch Einwirkung von Essigester nach *Majima* und *Shigematsu*[16] erhalten. 1- und 2-Acetylindazol wurden nach *v. Auwers*[12] synthetisiert, N-Acetylpyrrol durch Umsetzung von Pyrrolkalium mit Acetylchlorid nach *Ciamician* und *Dennstedt*[17] erhalten. Auf ähnlichem Weg wurde N-Acetylsaccharin[18] und N-Acetylbenzolsulfanilid[19] dargestellt. Die O-Acetylverbindung des Acetessigesters wurde nach *Claisen* und *Haase*[20] synthetisiert. N-Acetylcarbazol, nach *Böeseken*[21] dargestellt, wurde durch Sublimation im Kugelrohr gereinigt.

Die IR-Aufnahmen wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer 21 mit Kochsalzoptik ausgeführt.

Dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, möchten wir auch an dieser Stelle für das Interesse und die Unterstützung unserer Arbeit bestens danken.

[14] *O. Aschan*, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 1401 (1886).
[15] *J. Tafel* und *M. Stern*, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 2225, Anm. 1 (1900).
[16] *R. Majima* und *T. Shigematsu*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1450 (1924).
[17] *G. L. Ciamician* und *M. Dennstedt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 2353 (1883).
[18] *H. Eckenroth* und *G. Koerppen*, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 1050 (1896).
[19] *H. L. Wheeler*, *T. E. Smith*, und *C. H. Warren*, Amer. Chem. J. **19**, 760 (1897).
[20] *L. Claisen* und *E. Haase*, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 1244 (1900).
[21] *M. J. Böeseken*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **31**, 364 (1912).

Über die Isolierung des Achilleins aus *Achillea millefolium* L. und dessen Identifizierung als Betonicin

Von

M. Pailer und W. G. Kump

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 6. Mai 1959)

Aus der heimischen Pflanze *Achillea millefolium* L. (Schafgarbe) wurde die als Glykoalkaloid beschriebene Base Achillein isoliert, charakterisiert und als Betonicin [1-Methyl-4-hydroxypyrrolidincarbonsäure-(2)-methylbetain] identifiziert.

Die Schafgarbe (*Achillea millefolium* L.) ist eine der ältesten bekannten Heilpflanzen. Das zur Familie der Korbblütler gehörige und bei uns häufig auf Wiesen, Ackerrändern, Wegen usw. anzutreffende Unkraut dürfte mit der Kamille, der Pfefferminze und dem Baldrian wohl zu den meist bekannten und meist gebrauchten Mitteln der Volksheilkunde zählen.

Die volkstümliche, arzneiliche Verwendung der Droge hat seit dem Altertum, besonders seit dem Mittelalter eine erhebliche Ausdehnung erfahren, und man findet die Pflanze heute in den zeitgenössischen Kräuterbüchern übereinstimmend gegen eine Vielzahl verschiedener Leiden und Krankheiten empfohlen. Es war daher naheliegend, daß man sich verschiedentlich mit der Untersuchung dieser interessanten Droge beschäftigte, worüber in einer Reihe von Arbeiten berichtet wurde. *Zanon*[1] isolierte erstmals zwei basische Stoffe, die er „Achillein" und „Moschatin" nannte. *Von Planta*[2] beschäftigte sich ebenfalls mit den Basen der Droge und beschrieb das Achillein als ein „Glykoalkaloid" von der Formel

[1] *B. Zanon*, Ann. Chem. Pharm. **58**, 21 (1846).
[2] *A. von Planta-Reichenau*, Ann. Chem. Pharm. **155**, 153 (1870).

$C_{20}H_{38}N_2O_{15}$, das sich nach seiner Angabe in Zucker, ein Aglykon „Achilletin", Ammoniak und eine flüchtige, aromatische Substanz spalten ließ.

Da bei diesen Untersuchungen das Achillein als „braunrote Masse" beschrieben wurde, hatten *von Planta* und *Zanon* zweifellos keine Reinsubstanzen in Händen, so daß die Abweichungen späterer Untersuchungen von den Ergebnissen der beiden Autoren ohneweiters verständlich erscheinen.

Als definierte Verbindung wurde das Achillein erstmals von *Miller* und *Chow*[3] beschrieben. Sie isolierten aus der Schafgarbe ein kristallisiertes Alkaloid vom Schmp. 247—248°, $[\alpha]_D$: — 14,3°, für das sie den Namen Achillein beibehielten. Auf Grund der Elementaranalyse und des von ihnen durch Kryoskopie bestimmten Molgewichtes von 300 kamen die beiden Autoren zu der Formel $C_{14}H_{26}N_2O_6$ für das Achillein. Auffällig war die weitgehende Resistenz der Verbindung gegen Säure- und Permanganateinwirkung, die sich weder mit der Konstitution eines Glykosides noch mit der eines „Glykoalkaloides" in Einklang bringen läßt.

Miller und *Chow* vermuteten trotzdem in dem Alkaloid ein „Glykoalkaloid", das einen Pyrrolidin- oder einen Piperidinring und eine Säureamidgruppe (IR-Bande bei 6,1 μ) enthalten sollte.

Die eigenartige Summenformel des Achilleins, das ganz besondere chemische Verhalten und sein Vorkommen in der viel verwendeten Droge haben uns zur Untersuchung dieses Naturstoffes angeregt.

Anfangs versuchten wir, das gut wasserlösliche Achillein durch Perkolation mit Wasser aus der Droge zu isolieren. Da hiebei aber auch eine unverhältnismäßig große Menge zuckerartiger und anorganischer Verbindungen in Lösung ging, und die Anreicherung und Abtrennung des nur in einer Menge von 0,02% vorhandenen Achilleins störte, wurde die Droge mit Äthanol extrahiert. Nach Abtrennung von paraffin- und fettartigen Extraktionsbestandteilen durch Ausziehen des Abdampfrückstandes mit Wasser wurden die Basen durch Behandlung der abgedampften wässerigen Auszüge mit absol. Äthanol von Zuckern und anorganischen Salzen getrennt. Die so erhaltenen achilleinreichen Fraktionen waren jedoch noch mit dunklen Stoffen verunreinigt und konnten nicht zur Kristallisation gebracht werden. Zur Abtrennung des Achilleins aus diesen angereicherten Fraktionen filtrierten wir deren wässerige Lösungen durch Säulen, die mit dem stark sauren Polystyrolharz Lewatit S 100 beschickt waren. Dabei wurde das Achillein festgehalten, während beträchtliche Mengen dunkel gefärbter Verunreinigungen ausgewaschen werden konnten. Nach der Elution mit 5proz. Ammoniak und Abdampfen der Lösung blieb das rohe Achillein als braunes Harz zurück.

Die weitere Reinigung erfolgte durch Chromatographie an Aluminium-

[3] *F. M. Miller* und *L. M. Chow*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, **1353** (1954).

oxyd. Bei der Elution mit n-Butanol konnte eine sehr rasch laufende Fraktion mit starker *Dragendorff*-Farbreaktion* abgetrennt werden. Sie enthielt kein Achillein**. Dieses wurde langsamer eluiert und befand sich in den *Dragendorff*-inaktiven Fraktionen des Eluates. Nach Abdampfen hinterblieb ein im wesentlichen aus Achillein bestehendes Kristallisat, das allerdings noch mit schmierigen Bestandteilen verunreinigt war. Diese lösten sich beim Waschen mit kaltem Isopropanol und die zurückbleibenden Kristalle wurden mehrmals aus Äthanol umgelöst. Sie bestanden bereits nach wenigen derartigen Operationen aus reinem Achillein vom Schmp. 254—256° (Zers.).

Miller und *Chow* gaben auf Grund der Elementaranalysen und der kryoskopischen Molgewichtsbestimmung, bei welcher sie einen Wert von 300 fanden, für das Achillein die Bruttoformel $C_{14}H_{26}N_2O_6$ an. Unsere Analysen stimmten mit den Ergebnissen der beiden Autoren überein, jedoch konnten wir bei der Molgewichtsbestimmung in Wasser für den Naturstoff immer nur Werte um 150 ermitteln. Die Bruttoformel des Achilleins ist demnach $C_7H_{13}NO_3$.

Das IR-Spektrum des Achilleins zeigt eine Bande von 1625 K, die einer $—COO^{(-)}$-Gruppe zuzuordnen ist. Diese Gruppierung konnte durch Veresterung mit Methanol und die Methoxylbestimmung der Methylestertetraphenylborverbindung bewiesen werden. Eine Betainnatur des Achilleins war durch sein thermisches Verhalten sehr wahrscheinlich (vgl. *Willstätter*[4] und *Kuhn*[5]). Bei der Pyrolyse entstand nämlich in der für α-Betaine charakteristischen Weise durch intramolekulare Alkylierung der einem Norachillein entsprechende Methylester. Er wurde als Pikrolonat charakterisiert (Schmp. 185—187°). Die Analysen entsprachen der Formel $C_7H_{13}NO_3$ und zeigten das Vorhandensein einer $—COOCH_3$-Gruppe und einer N-Methylgruppe. Die Verbindung nahm außerdem bei der katalytischen Hydrierung keinen Wasserstoff auf. Da die Verbindung Reaktionen eines tertiären Amins zeigte und im IR-Spektrum eine deutliche OH-Bande aufwies, mußte für den Norachilleinmethylester die Struktur eines N-Methyl-hydroxypyrrolidin-carbonsäuremethylesters angenommen werden. Die von uns beobachtete Entstehung von Trimethylamin bei der Pyrolyse und von Dimethylamin bei der Kalischmelze des Achilleins (beide Basen wurden als Pikrate gefaßt und identifiziert), bei Anwesenheit von nur einem Stickstoff im Molekül, wider-

* Tüpfeln auf Papier und nachfolgendes Besprühen mit Reagenslösung.

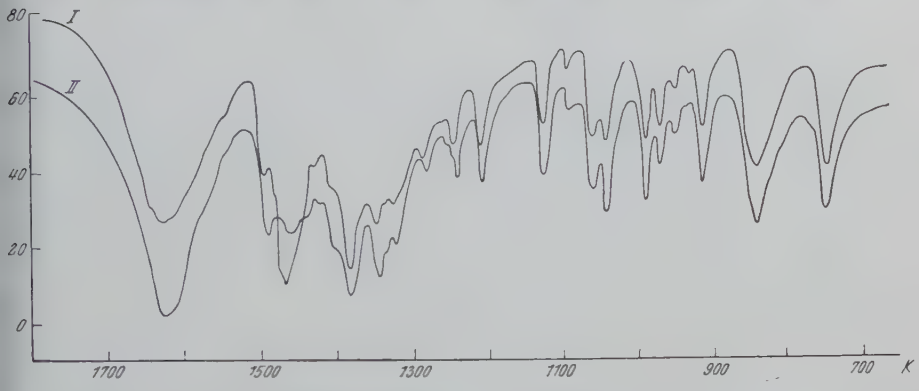
** Achillein reagiert auch mit *Dragendorff*schem Reagens. Die Farbe (gelb) ist jedoch wenig intensiv und erscheint erst einige Zeit nach dem völligen Trocknen des Papiers.

[4] *R. Willstätter*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 588 (1902); *R. Willstätter* und *W. Kahn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 401, 1853 (1904).

[5] *R. Kuhn* und *F. Giral*, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 387 (1935).

spricht dieser Formulierung nicht, da z. B. auch *Schulze*[6] und *Trier*[7] die gleichen Abbaubasen bei der Pyrolyse bzw. Kalischmelze des Stachydrins nachweisen konnten.

Nach diesen Ergebnissen konnte das Achillein mit dem bereits mehrmals in Pflanzen aufgefundenen Methylbetain des 1-Methyl-4-hydroxyprolins, dem Betonicin, identisch sein. Wie ein Vergleich mit einem aus synthetischem L-Hydroxyprolin hergestellten Betonicin zeigte, war dies auch tatsächlich der Fall. Achillein und Betonicin hatten identische



I: Achillein (in Nujol) II: Betonicin (in KBr)

Schmelzpunkte (254—256°, korr.), zeigten im Gemisch keine Schmelzpunktsdepression, lieferten übereinstimmende IR-Spektren (Abb. 1), und die Hydrochloride beider Basen hatten die gleiche spezif. Drehung. Der Name Achillein ist somit aus der Literatur zu streichen.

Wir danken der Österreichischen Akademie der Wissenschaften für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit aus den Mitteln der Ölzelt-Stiftung.

Experimenteller Teil

Isolierung des Achilleins aus *Achillea millefolium* L.

Die zerkleinerte und gut getrocknete Droge (Hba. millefolii c. fl. des Handels) wurde in einem Extraktor mehrere Tage mit Äthanol extrahiert und der schwarzgrüne Extrakt auf dem Wasserbad im Vak. zur Trockene verdampft. Der zurückbleibende Teer wurde erschöpfend mit Wasser ausgezogen, die filtrierte, wäßrige Lösung abgedampft und der so erhaltene, trockene Abdampfrückstand mit heißem Alkohol ausgezogen. Nach Eindampfen dieser alkohol. Lösung wurde der Rückstand mit absol. Äthanol behandelt und so die anorganischen Salze und Zucker weitgehend abgetrennt. Die stark braun gefärbte Lösung wurde wieder eingedampft, der Rückstand

[6] *E. Schulze* und *G. Trier*, Z. physiol. Chem. **67**, 59 (1910).
[7] *G. Trier*, Z. physiol. Chem. **67**, 324 (1910).

in destilliertem Wasser gelöst und die filtrierte Lösung auf eine Säule, die mit dem in der H-Form befindlichen Austauscher Lewatit S 100 gefüllt war, langsam (etwa 50 Tropfen pro Sek.) aufgetropft. Anschließend wurde mit destill. Wasser so lange gewaschen, bis die ausfließende Flüssigkeit farblos war und neutral reagierte. Dann ließen sich die Basen durch Zutropfen von 5proz. Ammoniak eluieren. Das dunkelbraune Eluat wurde im Vak. auf dem Wasserbad eingedampft, das zurückbleibende Harz in wenig Alkohol gelöst und die filtrierte Lösung mit etwas Aluminiumoxyd verdampft. Das im Vak. gut getrocknete Pulver wurde auf eine mit Aluminiumoxyd (Merck, nach *Brockmann*, Aktivität III) beschickte Säule als Kopf aufgebracht. Hierauf eluierte man mit *n*-Butanol und trennte die ersten Fraktionen, die eine starke Reaktion mit *Dragendorff*schem Reagens gaben, ab. Die folgenden, *Dragendorff*-inaktiven Fraktionen wurden zusammen eingedampft und hinterließen eine schwach bräunliche, schmierige Kristallmasse. Nach mehrmaligem, kurzem Waschen mit wenig eiskaltem Isopropanol waren die Kristalle frei von schmierigen Bestandteilen. Sie wurden einige Male aus heißem Äthanol unter Zusatz von einem Fünftel des Volumens *n*-Butanol umkristallisiert. Die reine Base bildete aus Alkohol große, wohlausgebildete, vierseitige Pyramiden, oft mit abgeschnittener Spitze. Es konnte kein Kristallalkohol und kein Kristallwasser festgestellt werden. Ausbeute 0,02%, bezogen auf die eingesetzte Droge. Schmp. 254—256° (korr.) (Zers.).

$C_7H_{13}NO_3$ (159). Ber. C 52,81, H 8,23, N 8,79.
Gef. C 53,02, H 8,14, N 8,96.
MG (kryosk., H_2O, $c = 0{,}07$ g/ml) 148.

Achilleinhydrochlorid: Durch Eindampfen von Achillein mit Salzsäure und mehrmaliges Umlösen der zurückbleibenden Kristalle aus Äthanol. Zur Analyse wurde 2 Stdn. bei 80° und 0,002 Torr getrocknet. $[\alpha]_D^{20} = -24.2°$ (Wasser, $c = 0{,}0892$ g/ml).

$C_7H_{14}ClNO_3$. Ber. C 42,96, H 7,21, N 7,16, Cl 18,12.
Gef. C 43,03, H 7,25, N 7,18, Cl 18,00.

Achilleinmethylester-tetraphenyloborat: In eine am Rückflußkühler kochende Lösung von 120 mg Achillein in 10 ml absol. CH_3OH wurde 5 Stdn. lang ein mäßiger Strom trockenen HCl eingeleitet. Hierauf dampften wir bei 14 Torr und 30° ein und entfernten die letzten Spuren HCl im evakuierten Exsikkator über fester NaOH. Das sehr hygroskopische, zähe Harz des Methylesterhydrochlorids ließ sich nicht analysenrein erhalten. Die saure Lösung des Achillein-methylesterhydrochlorids in Wasser wurde daher nach dem Versetzen mit einigen Tropfen 0,2 molarer $AlCl_3$-Lösung in der Kälte mit einer 10proz. wäßrigen Lösung von Natriumtetraphenyloborat gefällt. Der dickflockige Niederschlag wurde rasch abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und mehrmals vorsichtig unter Vermeidung von Überhitzung aus verd. Alkohol umkristallisiert. Lange, nadelartige Kristalle, Schmp. 180 bis 182° (korr.). Zur Analyse wurde 2 Stdn. bei 80° und 0,002 Torr getrocknet.

$C_{32}H_{36}BNO_3$. Ber. OCH_3 6,28. Gef. OCH_3 6,35.

Norachilleinmethylester: Die bei 170—180° (Luftbadtemp.) in einem Kugelrohr im Hochvak. durchgeführte Pyrolyse des Achilleins ergab als destillierbares Produkt ein gelbes Öl, aus dem sich bei wiederholter fraktionierter Destillation ein bei 50—60°/0,01 Torr übergehender Teil abtrennen ließ. Diese ölige Fraktion wurde in Äther gelöst, die äther. Lösung mit Wasser

und verd. Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt und hierauf mit Kochsalz getrocknet. Durch Aufbringen dieser Lösung auf Aluminiumoxyd (Aktivität III) und Nachwaschen mit Äther konnte zuerst eine rasch wandernde Substanz abgetrennt werden, die alle Reaktionen eines Pyrrols zeigte (Fichtenspanreaktion, *Ehrlichs* Reaktion, Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure). Bei anschließendem Entwickeln mit Äthanol-Äther 2:1 wurde der Norachilleinmethylester eluiert, welcher zur Reinigung nochmals im Vak. destilliert wurde. Der Ester nahm bei einem Versuch einer katalytischen Hydrierung keinen Wasserstoff auf.

$C_7H_{13}NO_3$. Ber. C 52,81, H 8,23, N 8,79, OCH_3 19,49.
Gef. C 52,89, H 8,13, N 8,50, OCH_3 19,01.

Pikrolonat: Durch Versetzen der äther. Lösung des Esters mit einer äther. Lösung von Pikrolonsäure in Form feiner, schmaler Blättchen erhalten. Umgelöst aus Alkohol-Äther. Schmp. 185—187° (korr.), vorheriges Sintern.

$C_{17}H_{21}N_5O_8$. Ber. OCH_3 7,33. Gef. OCH_3 7,42.

Synthese und Verhalten aliphatisch substituierter Imidazoline-Δ^3

Von

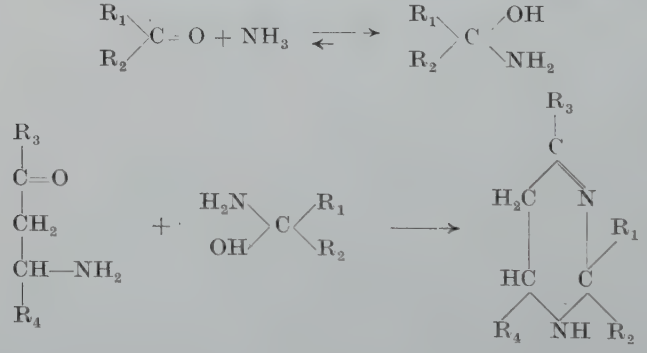
F. Asinger, M. Thiel und **R. Sowada**[1]

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle-Wittenberg und der pharmazeutischen Abteilung der Leunawerke

(Eingegangen am 2. Mai 1959)

Durch Umsetzung von aliphatischen α-Bromketonen mit Ammoniak und aliphatischen, Oxogruppen enthaltenden Verbindungen lassen sich Imidazoline-Δ^3 darstellen. α-Aminoketone treten dabei als Zwischenprodukte auf. Durch N-Methylierung wird die Stabilität der Imidazoline-Δ^3 verringert, durch N-Acylierung erhöht. In 2-Stellung disubstituierte Imidazoline-Δ^3 lassen sich mit elementarem Schwefel schon bei 65—80° glatt zu 2-Isoimidazolen dehydrieren, die im sauren Medium in 1 Mol 1,2-Diketon, 1 Mol Keton und 2 Mol Ammoniak gespalten werden.

Vor einiger Zeit wurde von uns über die gemeinsame Einwirkung von β-Aminoketonen und Ammoniak auf Aldehyde und Ketone berichtet, bei der es in meist glatter Reaktion zur Bildung von 2,3,4,5-Tetrahydro-



2,3,4,5-Tetrahydropyrimidin

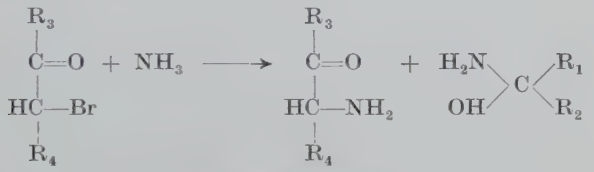
[1] Teil der Inauguraldissertation Univ. Halle, 1959.

pyrimidinen kommt[2]. Den Ablauf der Reaktion deuteten wir so, daß sich die durch Anlagerung von Ammoniak an die Oxoverbindung entstehende geminale Aminohydroxyverbindung mit dem β-Aminoketon zum Tetrahydropyrimidin umsetzt.

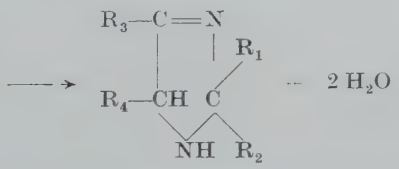
Wie wir fanden, lassen sich auf analoge Weise auch aliphatische α-Aminoketone mit aliphatischen oxogruppenhaltigen Verbindungen und Ammoniak zur Reaktion bringen, wobei die erwarteten, bisher unbekannten aliphatisch substituierten Imidazoline-Δ^3 entstehen[3].

Die außerordentliche Neigung der α-Aminoketone, in 3,6-Dihydropyrazine überzugehen (Selbstkondensation), die in manchen Fällen zum Pyrazin autoxydiert werden[4], zwingt dazu, sie in statu nascendi umzusetzen.

Man verfährt dabei so, daß man in ein Gemisch aus α-Bromketon und Oxoverbindung Ammoniak einleitet, wobei durch Substitution des Broms durch die Aminogruppe intermediär das α-Aminoketon entsteht und sogleich mit dem Additionsprodukt aus Ammoniak und Oxoverbindung weiter reagiert.



α-Aminoketon



Imidazolin-Δ^3

Um Dihydropyrazinbildung weitgehend hintanzuhalten, wendet man einen Überschuß an Oxoverbindung an.

Die Reaktion geht bereits bei Zimmertemperatur oder schwach erhöhter Temperatur vor sich und wird so lange fortgeführt, bis in der Reaktionsflüssigkeit kein organisch gebundenes Brom mehr nachzuweisen ist, was im allgemeinen nach 6—8 Stdn. der Fall ist.

---

[2] *F. Asinger, M. Thiel* und *H. Baltz*, Mh. Chem. **88**, 464 (1957).

[3] Vgl. hierzu Fußnote 5 in der unter Fußnote 2 zitierten Arbeit und ferner *F. Asinger* und *M. Thiel*, Angew. Chem. **70**, 681 (1958).

[4] Vgl. *R. C. Elderfield*, Heterocyclic Compounds, Wiley & Sons, New York (1957), Bd. VI, 377.

Bei Verwendung von Bromaceton als Ausgangsprodukt für das α-Aminoketon sind die Imidazolin-Ausbeuten nicht höher als 35%, da hier, auch bei Gegenwart eines großen Überschusses an Oxokomponente, die Selbstkondensation des α-Aminoketons zum Dimethyldihydropyrazin nur zum Teil unterdrückt werden kann. Verwendet man Aceton als Oxokomponente, so entsteht kein Imidazolin-Δ^3, da durch das bei der Umsetzung des α-Bromketons mit Ammoniak sich bildende Ammoniumbromid sofort die Reaktion des Acetons mit Ammoniak allein zum 2,2,4,4,6-Pentamethyl-2,3,4,5-tetrahydropyrimidin katalysiert wird[2]. Das Aminoketon aus dem α-Bromketon geht dann in das entsprechende Dihydropyrazin über.

Bei Verwendung von Butanon als Oxokomponente, dessen ammonsalzkatalysierte Reaktion mit Ammoniak zum entsprechenden Tetrahydropyrimidin deutlich langsamer verläuft als beim Aceton, erhält die Imidazolinbildung bereits den Vorrang.

Am glattesten reagiert 2-Brompentanon-(3) mit Ammoniak und Pentanon-(3). Man erhält das betreffende Imidazolin-Δ^3 mit über 80proz. Ausbeute. In diesem Falle kann man in sehr vereinfachter Form so arbeiten, daß man zu etwa 4 Mol Diäthylketon die für die Bromierung eines Mols notwendige Menge Brom zugibt und in das entstandene Gemisch aus α-Bromdiäthylketon und überschüssigem Diäthylketon Ammoniak einleitet. Die Ausbeute an dem auf diese Weise sich bildenden 5-Methyl-2,2,4-triäthyl-imidazolin-Δ^3 I liegt zwischen 50 und 60% d. Th. Auch Bromketone mit tert. gebundenem Brom, wie z. B. Methylbromisopropylketon, lassen sich trotz des fester gebundenen Broms in gewünschter Weise umsetzen, weil das entstehende Imidazolin-Δ^3 offenbar stabiler ist und die längere Reaktionsdauer verträgt.

Die Verwendung von Aldehyden als Oxokomponente ergibt infolge von Nebenreaktionen schlechtere Ausbeuten. Formaldehyd in Form von 35proz. Formalinlösung oder in Form von Paraformaldehyd in Gegenwart von Wasser liefert das betreffende Imidazolin-Δ^3 nur mit etwa 20proz. Ausbeute. Acetaldehyd und Butyraldehyd konnten mit Erfolg nur in Form ihrer Diacetate eingesetzt werden, während Versuche mit Propion- bzw. Benzaldehyd bisher erfolglos verliefen.

In der Tab. 1 sind die von uns auf geschilderte Weise bisher hergestellten Imidazoline-Δ^3 zusammengefaßt.

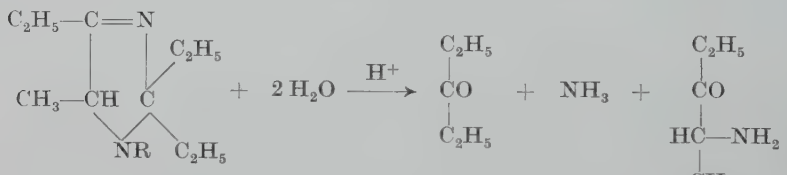
Die Imidazoline-Δ^3 bilden farblose, stark lichtbrechende ölige Flüssigkeiten von angenehmem Geruch. Sie sind alle mit Wasser mischbar, wobei erhebliche Wärmetönungen auftreten, was darauf hinweist, daß sie in assoziierter Form vorliegen. Möglicherweise besteht eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Iminogruppe einer Molekel und dem freien Elektronenpaar am tert. Stickstoff einer zweiten Molekel. Beim Auflösen in Wasser erfolgt durch Hydratation Energiegewinn, da das

Tabelle 1. Imidazoline-Δ^3 aus α-Bromketon, Ammoniak und Oxogruppen enthaltende Verbindungen

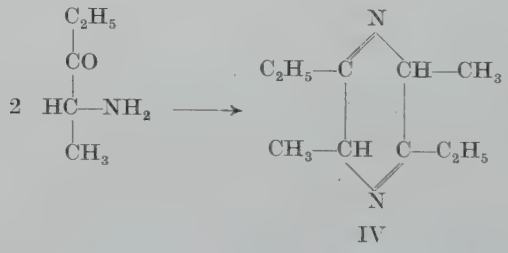
Nr.	α-Bromketon	Oxokomponente	Imidazoline-Δ^3	Sdp. Torr	Ausbeute %	n_D^{20}	d_4^{20}	M. R./ccm
1	Bromaceton	Diäthylketon	4-Methyl-2,2-diäthyl-	62°/11	35,7	1,4570	0,9019	42,35
2	1-Brombutanon-(2)	Diäthylketon	2,2,4-Triäthyl-	72°/11	49,0	1,4595	0,8943	47,24
3	3-Brombutanon-(2)	Butanon	2,4,5-Trimethyl-2-äthyl-	54°/11	43,6	1,4522	0,8808	42,99
4	3-Brombutanon-(2)	Diäthylketon	4,5-Dimethyl-2,2-diäthyl-	69°/11	76,7	1,4562	0,8859	47,39
5	3-Brom-3-methylbutanon-(2)	Diäthylketon	4,5,5-Trimethyl-2,2-diäthyl-	72–73°/11	61,0	1,4535	0,8807	51,72
6	2-Brompentanon-(3)	Butanon	2,5-Dimethyl-2,4-diäthyl-	66–67°/12	77,7	1,4514	0,8892	46,75
7	2-Brompentanon-(3)	Diäthylketon	5-Methyl-2,2,4-triäthyl-	78°/11	83,0	1,4544	0,8829	51,67
8	2-Brompentanon-(3)	Cyclohexanon	5-Methyl-2,2-pentamethylen-4-äthyl-	104°/11	22,4	1,4850	0,9555	54,10
9	2-Brompentanon-(3)	Paraformaldehyd	5-Methyl-4-äthyl-	63–66°/13	20,2	1,4660	0,9307	33,4
10	2-Brompentanon-(3)	Acetaldehyd-diacetat	2,5-Dimethyl-4-äthyl-	59°/12	30,5	1,4586	—	—
11	2-Brompentanon-(3)	Butyraldehyd-diacetat	2-Methyl-4-äthyl-5-propyl-	84°/11	7,3	1,4588	—	—

freie Elektronenpaar am Sauerstoff ein stärkerer Protonenacceptor ist als das einsame Elektronenpaar am Stickstoff.

Die Imidazoline-Δ^3 sind sehr hydrolyseempfindlich, weshalb auch keine kristallinen Salze mit Mineralsäuren und in den meisten Fällen keine definierten Pikrate erhalten werden können. Bei der Einwirkung von wäßrigen Säuren erfolgt eine Umkehrung der Ringschlußreaktion unter Bildung von je 1 Mol α-Aminoketon, Oxoverbindung und Ammoniak. Durch 2stdg. Erhitzen von 5-Methyl-2,2,4-triäthyl-imidazolin-Δ^3 (I) mit 2 n-Salzsäure auf 60° erhält man nach folgender Formulierung 84% d. Th. an Diäthylketon und 81% d. Th. an 3,6-Dimethyl-2,5-diäthyl-3,6-dihydropyrazin (IV), wenn man dem α-Aminoketon durch Alkalischmachen Gelegenheit zur Selbstkondensation gibt.



I: R = H
II: R = CH_3
III: R = $COCH_3$



IV

Reaktionen der Imidazoline-Δ^3

Imidazoline-Δ^3 lassen sich, wie am Beispiel von I gezeigt werden konnte, mit Dimethylsulfat in Gegenwart von Natronlauge in die N-Methylverbindungen (II) überführen.

II ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von campherartigem Geruch, und ist in Wasser kaum löslich. Es siedet etwas niederer als I, was abermals darauf hinweist, daß dieses in assoziierter Form vorliegt. II ist noch hydrolyseempfindlicher als I. Es zerfällt beim Erhitzen mit verd. Säuren in N-Methyl-2-aminopentanon-(3), Diäthylketon und Ammoniak.

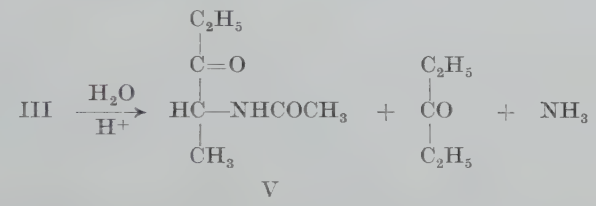
Dieses bisher unbekannte Methylaminoketon kann als freie Base isoliert werden, ist aber als solche sehr unbeständig und kondensiert sich, besonders beim Erhitzen, zum entsprechenden 1,4-Dihydropyrazin. Seine Konstitution ließ sich dadurch bestätigen, daß es mit dem Um-

setzungsprodukt von α-Bromdiäthylketon und Methylamin in benzolischer Lösung identisch ist. Die Hydrolyse von N-Methyl-imidazolin-Δ^3 stellt ein neues Verfahren zur Herstellung von α-Methylaminoketonen dar.

Das 2-Methylamino-pentanon-(3) ließ sich mit Diäthylketon und Ammoniak nicht mehr in II zurückverwandeln, wohl aber ließ es sich mit n-Butyraldehyd mit 50proz. Ausbeute in das entsprechende N-Methyl-imidazolin-Δ^3 überführen, welches sehr instabil ist, was sich auch in den nicht genau stimmenden Analysenwerten ausdrückt.

An Hand von I wurde festgestellt, daß sich Imidazoline-Δ^3 mit Essigsäureanhydrid bzw. 3,5-Dinitrobenzoylchlorid acylieren lassen. Aus I und Essigsäureanhydrid erhält man in Diäthylketon als Lösungsmittel mit 91proz. Ausbeute das 1-Acetyl-5-methyl-2,2,4-triäthyl-imidazolin-Δ^3 (III) als stark lichtbrechendes Öl vom Sdp.$_{10}$ 136°, das gegen Hydrolyse wesentlich stabiler als I ist.

Beim Kochen im salzsauren Medium entsteht daraus 2-Acetamino-pentanon-3 V, Diäthylketon und Ammoniak.



V

α-Acetylaminoketone wurden bisher entweder durch Reduktion von Oximinoketonen mit Zinkstaub und Eisessig[5], durch Umsetzung von Aminosäuren mit Acetanhydrid in Pyridin[6] oder neuerdings durch Acylierung und anschließende Hydrolyse von Acetamidomalonester[7] dargestellt.

Die Hydrolyse von N-Acetyl-imidazolinen-Δ^3 stellt ein neues Verfahren zur Herstellung solcher α-Acetylaminoketone dar. Das bisher unbekannte V neigt besonders im unreinen Zustande leicht zur Kondensation. Die dabei entstehenden Öle wurden noch nicht näher untersucht. Die Ausbeute an V bei der Hydrolyse von III hängt stark von der Salzsäurekonzentration ab. Bei Anwendung zu drastischer Bedingungen wird V weiter in Essigsäure und α-Aminoketon gespalten, das dann bei der Aufarbeitung im alkalischen Medium in das betreffende 3,6-Dihydropyrazin übergeht.

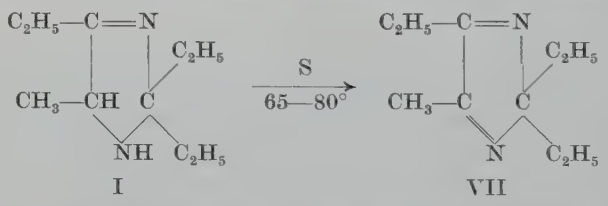
Der Strukturbeweis für III geht aus dem Verlauf der Hydrolyse zu V, Ammoniak und Diäthylketon hervor, während die Struktur für V sich

[5] *A. Treibs* und *W. Sutter*, Chem. Ber. **84**, 96 (1951).
[6] *R. H. Wiley* und *O. H. Borum*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2005 (1948).
[7] *A. W. Strecker* und *M. M. Trail*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6039 (1958).

daraus ergibt, daß bei dessen Entacetylierung nach dem Alkalischmachen 3,6-Dimethyl-2,5-diäthyl-3,6-dihydropyrazin IV gebildet wird, das mit dem Umsetzungsprodukt von α-Bromdiäthylketon mit Ammoniak identisch ist. Andererseits läßt sich V auch nach den Angaben von *Treibs* und *Sutter*[5] durch Zinkstaubreduktion von α-Isonitrosodiäthylketon herstellen. Beide Präparate lieferten das gleiche 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 158—159° und gaben bei der Bestimmung des Mischschmelzpunktes keine Depression. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des 2-Acetamino-pentanons (3) ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Die bisher bekannten 2,4-Dinitro-phenylhydrazone von α-Acetaminoketonen wurden durch Ringöffnung von Oxazolen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Gegenwart von Salzsäure dargestellt[8].

Bei der Umsetzung von I mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge entsteht das 1-(3′,5′-Dinitrobenzoyl-)-5-methyl-2,2,4-triäthyl-imidazolin-Δ^3 (VI) vom Schmp. 139—140°, dessen Hydrolyse durch Kochen mit 2 n-Salzsäure 2-(3′,5′-Dinitrobenzoylamino)-pentanon-(3) vom Schmp. 147—148°[9] liefert. Durch diese Reaktion wird ein Teil der bisher nicht beschriebenen α-(3′,5′-Dinitrobenzoylamino)-ketone leicht zugänglich.

Die aus α-Bromketonen durch Umsetzung mit Ketonen und Ammoniak erhältlichen, in 2-Stellung dialkylsubstituierten Imidazoline-Δ^3 lassen sich mit elementarem Schwefel bereits bei 65—80° überraschend glatt mit 70—90proz. Ausb. zu 2-Isoimidazolen (VII) dehydrieren.



I VII

Der elementare Schwefel ist bereits bei Raumtemperatur teilweise im Imidazolin-Δ^3 löslich, wobei allmähliche Braunfärbung eintritt und nach 20—30 Min. bereits Schwefelwasserstoffbildung nachweisbar ist, die bei 60—80° lebhaft wird.

Wird das Imidazolin-Δ^3 mit dem Schwefelpulver sofort erhitzt, so muß man etwa 20° über die sonst nötige Dehydrierungstemperatur erhitzen, ehe starke Gasentwicklung einsetzt.

[8] Vgl. *J. W. Cornforth* und *R. H. Cornforth*, J. Chem. Soc. [London] **1947**, 96; *G. Theilig*, Chem. Ber. **86**, 96 (1953).

[9] Charakteristisch für dieses 3,5-Dinitrobenzamid ist die intensive Rotviolettfärbung, die beim Schütteln mit Ketonen, z. B. Diäthylketon, Aceton, Butanon, Cyclohexanon, aber auch Butyraldehyd, Benzaldehyd etc. und verd. Natronlauge auftritt.

Tabelle 2. 2-Isoimidazole aus Imidazolinen-Δ^3 durch Dehydrierung mit Schwefel bei 60–80°

Nr.	2-Isoimidazol	Hergestellt aus Imidazolin-Δ^3	Dehydr. Temp.	Ausb. % d. Th.	Sdp./Torr	n_D^{20}	d_4^{20}	M. R./ccm
12	4,5-Dimethyl-2,2-diäthyl-	4,5-Dimethyl-2,2-diäthyl-	64—67°	74	65°/12	1.4546	0,8966	46.03
13	2,5-Dimethyl-2,4-diäthyl-	2,5-Dimethyl-2,4-diäthyl-	68—70°	75	62–63°/12	1.4508	0,8925	45.91
14	5-Methyl-2,2,4-triäthyl-	5-Methyl-2,2,4-triäthyl-	78–80°	91	75°/12	1.4522	0,8884	50.51

Man muß annehmen, daß der Schwefel-Achtring durch das Amin geöffnet wird, wobei ein Polysulfid entsteht[10], das die Dehydrierung bewirkt. Es ist daher zweckmäßig, den feingepulverten Schwefel zuerst 30 Min. mit dem Imidazolin-Δ^3 bei Raumtemp. zu rühren und dann erst langsam auf dem Wasserbad zu erhitzen, um eine möglichst schonende Dehydrierung zu gewährleisten.

Da die Empfindlichkeit der Imidazoline-Δ^3 mit abnehmender Zahl und Länge der Alkylgruppen zunimmt, wird die Ausbeute bei der Dehydrierung in dieser Richtung kleiner. Sie ist bei den aus α-Bromketonen und Aldehyden zugänglichen Imidazolinen-Δ^3 außerordentlich gering. Es tritt zwar Schwefelwasserstoff auf, jedoch verharzt der größte Teil des Reaktionsproduktes, weshalb wir diese Umsetzung einer späteren Bearbeitung vorbehalten.

Rein aliphatisch substituierte 2-Isoimidazole waren bisher nicht bekannt. In 4- und 5-Stellung phenylierte 2-Isoimidazole wurden von *Weiss*[11] durch Einwirkung von Ketonen auf Benzil in Gegenwart von Ammonacetat-Eisessig hergestellt.

In der Tab. 2 sind einige von uns bisher hergestellte 2-Isoimidazole zusammengefaßt.

Die in Tab. 2 angeführten 2-Isoimidazole sind farblose, stark lichtbrechende, wasserlösliche Flüssigkeiten; sie werden aus ihren wäßrigen Lösungen durch Lauge wieder ausgeschieden. Sie geben keine Pikrate und sind etwas weniger hydrolyseempfindlich als die ihnen zugrunde liegenden Imidazoline-Δ^3. In Mineralsäuren lösen sie sich mit gelber Farbe und werden beim Erhitzen darin glatt hydrolysiert.

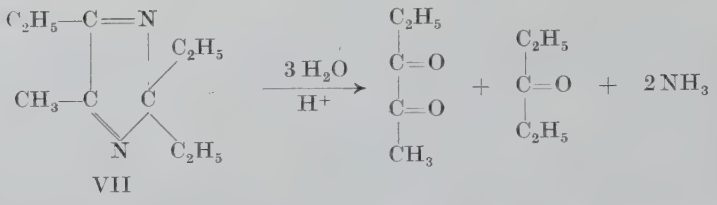
Die Hydrolyse erfolgt nach dem gleichen Schema wie bei den Diphenylisoimidazolen von *Weiss*[11], d. h. es entstehen 1 Mol 1,2-Diketon, 1 Mol Keton und 2 Mol Ammoniak.

Zum Beispiel entsteht bei der Hydrolyse von VII als Diketon Acetylpropionyl.

---

[10] Vgl. *M. Becke-Goehring, H. Jenne* und *E. Fluch*, Chem. Ber. **91**, 1950 (1958).

[11] *M. Weiss*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5193 (1952).



VII

Dieses wurde als Dioxim vom Schmp. 172—173° charakterisiert. Ein Mischschmelzpunkt mit authentischem Material (aus α-Bromdiäthylketon und Hydroxylamin nach *Belcher*[12] dargestellt) gab keine Depression.

Aus 4,5-Dimethyl-2,2-diäthyl-2-isoimidazol entsteht analog Diacetyl.

Experimenteller Teil

1. Kondensation von α-Bromketonen mit Ketonen und gasförmigem Ammoniak

Allgemeine Vorschrift: Zu 4,5 Molen Keton, die bei Zimmertemperatur mit gasförmigem Ammoniak gesättigt wurden, tropft man unter weiterem Einleiten von Ammoniak eine Mischung von 2,5 Molen Keton und 1 Mol α-Bromketon ein. Die Temperatur wird durch Wasserkühlung auf 30° gehalten. Der Reaktionsbeginn zeigt sich durch die Abscheidung von Ammoniumbromid. Nach Zugabe des Bromketons leitet man solange Ammoniak ein, bis in einer Probe der organischen Flüssigkeit kein Brom mehr nachgewiesen werden kann, was im allgemeinen nach 6—8 Stdn. der Fall ist. Der Bromnachweis geschieht so, daß man die Probe mit n-Propanol verdünnt, mit einem Stückchen Natrium versetzt, nach Auflösen des Natriums mit verd. Salpetersäure ansäuert und mit $AgNO_3$ auf Bromionen prüft.

Der Ansatz wird so aufgearbeitet, daß man die organische Schicht von der wäßrigen, mit Kristallen durchsetzten Phase trennt und mit geglühtem Kaliumcarbonat trocknet. Nach Abdestillieren des überschüssigen Ketons erhält man das Imidazolin-Δ^3 durch Destillation unter vermindertem Druck als farblose Flüssigkeit. Die Umsetzungsdauer bei Verwendung von Methylbromisopropylketon als α-Bromketon betrug etwa 20 Stdn. Die Tab. 3 enthält die Angaben über die Analysen der einzelnen Imidazoline. (Die Numerierung ist dieselbe wie in Tab. 1).

a) Herstellung von I auf verkürztem Wege: 80 g Brom (0,5 Mol = 25,5 ccm) werden zu einer Mischung von 370 ccm (3,5 Mol) Diäthylketon und 125 ccm Wasser, in denen 15 g $KClO_3$ gelöst sind, langsam zugetropft. Nachdem alles Brom verbraucht ist, trennt man die wäßrige Schicht ab und leitet in die organische Flüssigkeit gasförmiges Ammoniak ein, bis alles Brom als Ammoniumbromid ausgeschieden ist. Die Prüfung auf das Reaktionsende und die weitere Aufarbeitung geschieht so wie in der allgemeinen Vorschrift angegeben. Ausb. 91 g (54,6% d. Th., ber. auf eingesetztes Brom), $Sdp._{11}$ 76—78°.

b) 2,2-Pentamethylen-5-methyl-4-äthyl-imidazolin-Δ^3: Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschieht anders, als in der allgemeinen Vorschrift angegeben. Nach beendeter Umsetzung des α-Bromdiäthylketons mit Cyclohexanon wird das Reaktionsgemisch in Äther aufgenommen und die wäßrige Schicht abgetrennt. Hierauf entzieht man der äther. Lösung mehrmals mit

[12] *R. Belcher, W. Hoyle* und *T. S. West*, J. Chem. Soc. [London] **1958**, 2743.

je 100 ccm Wasser das Imidazolin-Δ^3, versetzt die wäßrigen Auszüge mit konz. Kalilauge und nimmt das sich abscheidende Öl in Äther auf. Die äther. Lösung trocknet man mit Kaliumcarbonat und fraktioniert.

Tabelle 3. Bruttoformeln, Mol-Gewichte und Elementaranalysen der einzelnen Imidazoline-Δ^3

Nr.	Bruttoformel	Molgewicht	Berechnet			Gefunden		
			C	H	N	C	H	N
1	$C_8H_{16}N_2$	140,23	68,52	11,50	19,98	68,33	11,48	20,22
2	$C_9H_{18}N_2$	154,26	70,07	11,76	18,17	70,21	11,81	18,05
3	$C_8H_{16}N_2$	140,23	68,52	11,50	19,98	68,60	11,82	19,96
4	$C_9H_{18}N_2$	154,26	70,07	11,76	18,17	70,19	11,63	18,20
5	$C_{10}H_{20}N_2$	168,29	71,38	11,98	16,65	71,45	12,12	16,29
6	$C_9H_{18}N_2$	154,26	70,07	11,76	18,16	70,17	11,91	17,87
7	$C_{10}H_{20}N_2$	168,29	71,38	11,98	16,65	71,63	11,77	16,65
8	$C_{11}H_{20}N_2$	180,30	73,28	11,18	15,54	73,05	11,18	15,58
	Das Pikrat von Nr. 4, aus äther. Lösung erhalten, schmilzt bei 112—114°							
	$C_{15}H_{21}N_5O_7$	383,4	46,98	5,78	18,62	47,00	5,52	18,27
	Das Pikrat von Nr. 7, aus Toluollösung erhalten, schmilzt bei 124° (unt. Zers.)							
	$C_{16}H_{23}N_5O_7$	397,4	48,32	5,83	17,61	48,38	5,79	17,11

2. Kondensation von α-Bromketonen mit Aldehyden bzw. deren Diacetaten

a) 5-Methyl-4-äthyl-imidazolin-Δ^3: In eine Mischung von 165 g α-Bromdiäthylketon (1 Mol), 30 g Paraformaldehyd und 300 ccm Wasser wird unter Rühren 4 Stdn. lang Ammoniak eingeleitet und die Temperatur durch Kühlung auf 30° gehalten. Die völlig klar gewordene Lösung versetzt man mit konz. NaOH und nimmt das sich abscheidende Öl in Äther auf. Nach Trocknen mit geglühtem Kaliumcarbonat wird eingeengt und fraktioniert. Sdp.$_{13}$: 64—75°; Redestillation: Sdp.$_{12}$ 63—66°. 22,6 g Base, d. s. 20,2% d. Th.

$C_6H_{12}N_2$ (112,3). Ber. C 64,24, H 10,78, N 24,98.
Gef. C 64,41, H 10,72, N 25,12. Mol.-Gew. 135 (Cyclohexan)

b) 2,5-Dimethyl-4-äthyl-imidazolin-Δ^3: In ein Gemisch aus 165 g α-Bromdiäthylketon (1 Mol) und 114,8 g Acetaldehyddiacetat (0,78 Mol) leitet man unter Rühren so lange Ammoniak ein, bis das Bromketon restlos umgesetzt ist. Das Reaktionsgemisch versetzt man mit etwas Äther, trennt von der wäßrigen Phase ab und äthert diese mehrmals aus. Die vereinigten Ätherextrakte werden zur organischen Schicht gegeben, mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und eingeengt. Bei der Vakuumdestillation des Rückstandes erhält man 38,5 g der Base, d. s. 30,5% d. Th., vom Sdp.$_{12}$ 50—75°, Redestillation: Sdp.$_{12}$ 59°.

$C_7H_{14}N_2$ (126,2). Ber. C 66,60, H 11,18, N 22,20.
Gef. C 66,61, H 11,38, N 22,21.

c) 5-Methyl-4-äthyl-2-propyl-imidazolin-Δ^3: In ein Gemisch aus 165 g α-Bromdiäthylketon (1 Mol) und 174,2 g (1 Mol) n-Butyraldehyd-diacetat

leitet man so lange Ammoniak ein, bis das Bromketon völlig umgesetzt ist. Hierauf verdünnt man das Reaktionsgemisch mit etwas Äther, trennt von der wäßrigen Phase ab und extrahiert diese nach Versetzen mit konz. NaOH mehrmals mit Äther. Die vereinigten Ätherlösungen trocknet man mit Kaliumcarbonat und destilliert. Die bei 12 Torr und 60—105° übergehende Fraktion nimmt man in Äther auf, schüttelt die ätherische Lösung mehrmals mit konz. Natronlauge und trocknet mit festem NaOH. Nun destilliert man abermals, nimmt die Fraktion vom $Sdp._{12}$ 60—90° ab und extrahiert sie mehrmals mit Wasser. Die wäßrige Lösung versetzt man mit festem NaOH und nimmt das sich abscheidende Öl in Äther auf. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat erhält man bei der Vakuumdestillation (78—84°) 11,3 g (7,3% d. Th.). Redestillation: $Sdp._{11}$ 84°.

$C_9H_{18}N_2$ (154,26). Ber. C 70,07, H 11,76, N 18,16.
Gef. C 70,17, H 11,75, N 17,49.

3. Hydrolyse der Imidazoline-Δ^3

Allgemeine Vorschrift: 0,5 Mol Imidazolin werden in 100 ccm 2 n-HCl gelöst und 2 Stdn. bei 60° gerührt. Die abgekühlte Lösung extrahiert man mit Äther, der das entstandene Keton aufnimmt (Extrakt I). Die salzsaure Lösung wird alkalisch gemacht und das 3,6-Dihydropyrazin bzw. das durch Autoxydation entstandene Pyrazin in Äther aufgenommen (Extrakt II).

Nach Trocknen der ätherischen Lösungen mit geglühtem Kaliumcarbonat engt man ein und reinigt die Rückstände durch Destillation.

a) Ausgehend von 70,1 g 4-Methyl-2,2-diäthyl-imidazolin-Δ^3 wurden aus dem Ätherextrakt I 26,9 g (62% d. Th.) Diäthylketon vom Sdp. 100—102° erhalten; Semicarbazon Schmp. 139°. Mischschmelzpunkt mit authentischem Präparat 139°.

Aus dem Ätherextrakt II 1,9 g (7% d. Th.) 2,5-Dimethylpyrazin vom $Sdp._{11}$ 45—46° ($n_D^{20} = 1{,}4968$) und 5,7 g (21% d. Th.) Rückstand.

b) Ausgehend von 77,2 g 4,5-Dimethyl-2,2-diäthyl-imidazolin-Δ^3 erhielt man aus dem sauren Ätherextrakt I 30,2 g (70,2% d. Th.) Diäthylketon vom Sdp. 100—101°, Schmp. des Semicarbazons 139°, und aus dem Ätherextrakt II 6,9 g (20,4% d. Th.) Tetramethylpyrazin vom $Sdp._{11}$ 71°, welches in Rhomben kristallisiert und bei 81—83° schmilzt.

$C_8H_{12}N_2$ (136,2). Ber. C 70,56, H 8,88, N 20,57.
Gef. C 70,82, H 9,13, N 20,23.

Mit 2 Molen Wasser liefert das Pyrazin ein in Nadeln kristallisierendes Hydrat vom Schmp. 74—76°.

$C_8H_{12}N_2 \cdot 2\,H_2O$ (172,22). Ber. C 55,80, H 9,36, N 16,27.
Gef. C 55,19, H 9,32, N 15,50.

c) Ausgehend von 84,1 g I erhielt man aus dem Ätherextrakt I 36,2 g (84% d. Th.) Diäthylketon vom Sdp. 100—102°, Semicarbazon Schmp. 139°, aus dem Ätherextrakt II 33,7 g (81% d. Th.) 3,6-Dimethyl-2,5-diäthyl-3,6-dihydropyrazin (VI) vom $Sdp._{11}$ 80—90°. Dieses bisher unbekannte Dihydropyrazin ist ein stark lichtbrechendes, in Wasser wenig lösliches Öl von aminartigem Geruch. $n_D^{20} = 1{,}4920$, $d_4^{20} = 0{,}9385$.

$C_{10}H_{18}N_2$ (166,4). Ber. C 72,24, H 10,91, N 16,85.
Gef. C 72,51, H 10,71, N 16,93.

3,6-Dimethyl-2,5-diäthyl-3,6-dihydropyrazin (VI) wurde auch durch 18stdg. Einleiten von gasförmigem Ammoniak in eine benzol. Lösung von α-Bromdiäthylketon bei 25–30° mit 50proz. Ausb. erhalten. Es erwies sich in seinen Eigenschaften mit dem durch Hydrolyse aus I erhältlichen identisch; $Sdp._{11}$ 88°.

Beide Dihydropyrazine ließen sich mit Kupfersulfatlösung zum gleichen Pyrazin dehydrieren.

Zu einer auf 80° erwärmten Lösung von 113 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ in 280 ccm Wasser werden im Laufe von 2 Stdn. 75 g VI unter Rühren zugegeben und hernach wird noch 1 Stde. bei der gleichen Temp. gerührt. Die dunkle Lösung wird im Wasserdampfstrom destilliert, wobei der Kühler nur mit Luft gekühlt wird. Die in der Vorlage angesammelten Kristalle werden filtriert, mit Eiswasser gewaschen und auf einem Tonteller getrocknet. Schmp. 48–50°. Sie stellen das Oktahydrat des Pyrazins dar.

$C_{10}H_{16}N_2 \cdot 8\,H_2O$ (308,4). Ber. C 38,98, H 10,46, N 9,08.
Gef. C 38,74, H 10,43, N 8,71.

Beim Trocknen des Oktahydrats über Phosphorpentoxyd bildet sich ein braunes Öl, das durch Destillation gereinigt werden kann. $Sdp._2$ 65°. Ausbeute 46,7 g (63% d. Th., berechnet auf eingesetztes Dihydropyrazin).

$C_{10}H_{16}N_2$ (164,3). Ber. C 73,07, H 9,81, N 17,11.
Gef. C 72,94, H 9,97, N 17,34. Mol-Gew. 164 (Cyclohexan).

4. N-Methylierung von I zu 1,5-Dimethyl-2,2,4-triäthyl-imidazolin-Δ^3 (II)

Zu 104 g I (0,62 Mol) werden 500 ccm 4 n-Natronlauge gegeben; unter gutem Rühren und Kühlen mit Wasser setzt man 235 g Dimethylsulfat (1,86 Mol) tropfenweise zu. Das tiefblau gefärbte Reaktionsprodukt wird von der wäßrigen Schicht abgetrennt und diese dreimal mit Äther extrahiert. Ätherextrakte und organische Schicht werden vereinigt und mehrmals mit gesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt, bis letztere auf Zusatz von konz. KOH keine organische Schicht mehr abscheidet. Die Ätherlösung wird mit Kaliumcarbonat getrocknet und eingeengt. Bei der Fraktionierung erhält man 68,7 g (60,8% d. Th.) II als farbloses in Wasser unlösliches Öl von campherartigem Geruch; $Sdp._{11}$ 76°, $n_D^{20} = 1{,}4531$, $d_4^{20} = 0{,}8694$.

$C_{11}H_{22}N_2$ (182,3). Ber. C 72,48, H 12,17, N 15,37.
Gef. C 72,64, H 12,11, N 15,39.

49,3 g II (0,27 Mol) werden mit 200 ccm 2,5 n-HCl versetzt und 24 Stdn. stehengelassen. Die Salzsäurelösung extrahiert man mit Äther und erhält dabei 14,6 g (62,7% d. Th.) Diäthylketon vom Sdp. 100–102°. Semicarbazon Schmp. 139°.

Die salzsaure wäßrige Lösung wird mit NaOH unter Kühlen alkalisch gemacht, mit Äther extrahiert und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet; man erhält bei der Destillation 12,5 g (40,1% d. Th.) 2-Methylamino-pentanon-(3); $Sdp._{12}$ 49°. $n_D^{20} = 1{,}4288$.

$C_6H_{13}ON$ (115,2). Ber. C 62,56, H 11,38, N 12,16.
Gef. C 63,24, H 11,49, N 12,35.

Die gleiche Base erhält man auch aus Bromdiäthylketon durch Begasen mit Methylamin in benzol. Lösung unter Rühren und Kühlen mit Wasser. Das

Einleiten des Methylamins wird so lange fortgesetzt, bis das ausgefallene Hydrobromid in Lösung gegangen ist. Man trennt die untere Schicht ab und extrahiert sie dreimal mit Benzol. Die Benzolextrakte werden mit der organischen Schicht vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Die Destillation des Rückstandes ergibt aus 17,5 g Bromdiäthylketon 4,6 g (37,7% d. Th.) an 2-Methylamino-pentanon-(3) vom Sdp.$_{12}$ 47—49°, n_D^{20} = 1,4288 als farblose, leicht bewegliche, wasserlösliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

1,5-Dimethyl-4-äthyl-2-propyl-imidazolin-Δ^3 (VIII): 11,5 g (0,1 Mol) 2-Methylamino-pentanon-(3) werden mit 30 ccm Äther versetzt und unter Kühlen mit gasförmigem Ammoniak gesättigt. Man tropft hierauf unter weiterem Einleiten von Ammoniak 14,4 g (0,2 Mol) Butyraldehyd zu und leitet anschließend noch weitere 3 Stdn. Ammoniak ein. Die organische Schicht wird hernach abgetrennt, mit Kaliumcarbonat getrocknet und fraktioniert. Man erhält beim Sdp.$_{13}$ 82—83° 8,5 g (50% d. Th.) VIII in Form einer farblosen, mit Wasser mischbaren Flüssigkeit, die außerordentlich hydrolyseempfindlich ist.

$C_{10}H_{20}N_2$ (168,3). Ber. C 71,37, H 11,98, N 16,65.
Gef. C 71,90, H 12,16, N 15,90.

5. Acylierungen von I

a) 1-Acetyl-5-methyl-2,2,4-triäthyl-imidazolin-Δ^3 *(III)*: 84,2 g I (0,5 Mol) werden in 85 ccm Diäthylketon gelöst und unter Kühlen mit Wasser und Rühren mit 51,1 g Acetanhydrid (0,5 Mol) tropfenweise versetzt. Nach 1 Stde. fügt man unter gutem Rühren und Kühlen 300 ccm 2 n-NaOH hinzu, trennt die organische Schicht ab und fraktioniert sie nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat. Man erhält beim Sdp.$_{10}$ bis 110° als Vorlauf 11 g I und von 110—138° 76 g (73% d. Th.) III. Es siedet bei der wiederholten Destillation bei 136°/10 Torr und stellt ein stark lichtbrechendes Öl von angenehmem Geruch dar, das unter Erwärmen mit Wasser mischbar ist. n_D^{20} = 1,4753, d_4^{20} = 0,9696.

$C_{12}H_{22}ON_2$ (210,3). Ber. C 68,55, H 10,55, N 13,32.
Gef. C 68,43, H 10,54, N 13,49.

84,2 g (0,404 Mol) III werden mit 100 ccm 2 n-HCl 5 Stdn. auf kochendem Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlen extrahiert man mit Äther, trocknet die Ätherschicht über Kaliumcarbonat und erhält 18,5 g (53,2% d. Th.) Diäthylketon, Sdp. 98—104°. Semicarbazon: Schmp. 140°.

Die wäßrige Schicht wird ammoniakalisch gemacht und mit Diäthylketon extrahiert. Der Extrakt wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Nach einem Vorlauf bei 10 Torr und 60—110° von 1,7 g (5% d. Th.) IV erhält man 31,8 g (55% d. Th.) 2-Acetamino-pentanon-3 (V) vom Sdp.$_{10}$ 110—140°, welches bei der Redestillation bei 10 Torr bei 132° siedet. n_D^{20} = 1,4568, d_4^{20} = 1,012.

$C_7H_{13}O_2N$ (143,2). Ber. C 58,72, H 9,15, N 9,78.
Gef. C 59,59, H 9,44, N 10,11.

4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin (0,02 Mol) werden in etwas Methanol unter Zugabe einiger Tropfen Schwefelsäure 1:1 gelöst und 2,86 g V (0,02 Mol) unter Rühren zugetropft. Eine Probe wird im Reagensglas unterkühlt und zur Kristallisation gebracht und dann zur Hauptmenge gegeben, wobei diese ebenfalls auskristallisiert. Man kühlt ab, filtriert und wäscht mit gekühltem

Methanol nach. 4,5 g (70% d. Th.) 2-Acetamino-pentanon-(3)-2′,4′-dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 158—159° aus Äthanol.

$C_{13}H_{17}O_5N_5$ (323,3). Ber. C 48,30, H 5,42, N 21,66.
Gef. C 48,41, H 5,30, N 21,83.

V, hergestellt nach dem Verfahren von *Treibs* und *Sutter*[5] durch Reduktion von Isonitrosodiäthylketon hatte die gleichen Eigenschaften wie das aus der Hydrolyse von III erhaltene und gab ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 159°. Der Mischschmelzpunkt beider Präparate zeigte keine Depression.

Bei der Hydrolyse von 52,5 g III (0,25 Mol) mit 200 ccm 2,5 n-HCl unter 3,5stdg. Kochen unter Rückfluß erhält man neben Diäthylketon aus der ammoniakalisch gemachten Lösung 12,2 g (58,7% d. Th.) IV vom Sdp.$_{12}$ 80—90° und nur mehr 6,6 g (18,4% d. Th.) V vom Sdp.$_{12}$ 133–136°, ein Zeichen, daß die Hydrolysebedingungen so drastisch waren, daß bereits eine weitgehende Entacetylierung des primären Hydrolyseproduktes V stattfand.

b) 1-(3′,5′-Dinitrobenzoyl)-5-methyl-2,2,4-triäthyl-imidazolin-Δ^3 (VI): 33,6 g I (0,2 Mol) werden mit 125 ccm 2 n-NaOH versetzt, unter kräftigem Rühren wird eine benzolische Lösung von 57,7 g (0,25 Mol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid zugefügt. Man erhitzt 10 Min. unter Rühren auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen schüttelt man die Benzollösung mehrmals mit verd. NaOH, dann mit Wasser und trocknet mit Kaliumcarbonat.

Nach Abdestillieren des Benzols erhält man 38,6 g (63,6% d. Th.) VI in Form grüngelber Kristalle vom Schmp. 139–140° (aus Diäthylketon).

$C_{17}H_{22}O_5N_4$ (362,4). Ber. C 56,34, H 6,12, N 15,46.
Gef. C 56,04, H 6,16, N 15,57.

35,8 g (0,098 Mol) VI werden mit 100 ccm 2 n-HCl versetzt und 3,5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das sich abscheidende Öl oder die Kristalle werden in reichlich Benzol aufgenommen, dann nacheinander mit verd. NaOH, verd. HCl und Wasser gewaschen. Anschließend trocknet man mit Kaliumcarbonat und destilliert das Benzol ab. Der Rückstand ergibt, aus Äthanol umkristallisiert, 25,4 g (87% d. Th.) gelbe Nadeln. Schmp. 147–148° von 2-(3′,5′-Dinitrobenzoylamino)-pentanon-(3).

$C_{12}H_{13}N_3O_6$ (295,3). Ber. C 48,82, H 4,44, N 14,23.
Gef. C 48,90, H 4,48, N 14,36.

6. Dehydrierung der 2,2-Dialkylimidazoline-Δ^3 zu 2-Isoimidazolen

Allgemeine Vorschrift: Zu einem Mol 2,2-Dialkylimidazolin-Δ^3 fügt man 1 Grammatom feingepulverten Schwefels hinzu und rührt etwa 30 Min. bei Raumtemp., wobei sich das Gemisch gelbbraun färbt. Anschließend erwärmt man bis zur lebhaften Schwefelwasserstoffentwicklung, die bei etwa 60—70° beginnt; nach Abflauen derselben erhöht man die Temperatur kurze Zeit um weitere 20°. Gesamtdauer der Dehydrierung 1—2 Stdn.

Den Rückstand destilliert man unter vermindertem Druck. Das Destillat wird mehrmals mit konz. NaOH geschüttelt, wobei übelriechende Verunreinigungen entfernt werden, über Ätznatron getrocknet und fraktioniert (vgl. Tab. 2).

In der Tab. 4 sind die Bruttoformeln, Molgewichte und Elementaranalysen der einzelnen 2-Isoimidazole angegeben. Die Bezeichnung ist dieselbe wie in Tab. 2.

Tabelle 4. Bruttoformeln, Mol-Gewichte und Elementaranalysen von 2-Isoimidazolen

Nr.	Bruttoformel	Molgewicht	Berechnet			Gefunden		
			C	H	N	C	H	N
12	$C_9H_{16}N_2$	152,2	71,00	10,59	18,41	71,28	10,65	18,31
13	$C_9H_{16}N_2$	152,2	71,00	10,59	18,41	70,93	10,68	18,18
14	$C_{10}H_{18}N_2$	166,3	72,24	10,91	16,85	72,36	11,02	16,59

Hydrolyse von 4,5-Dimethyl-2,2-diäthyl-2-isoimidazol

70 g (0,46 Mol) werden mit 500 ccm 2 n-HCl 3,5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Hierauf destilliert man ab, bis das Destillat nicht mehr gelb übergeht, sättigt dieses mit Kochsalz, trennt die organische Schicht ab und extrahiert die Kochsalzlösung mehrmals mit Äther. Die Ätherextrakte vereinigt man mit der organischen Schicht, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert. Der übergehende Äther ist durch Diacetyl tiefgelb gefärbt. Beim $Sdp._{760}$ 80—95° erhält man 20,5 g (51,8% d. Th.) Diacetyl als stechend riechende gelbe Flüssigkeit, die ein bei 240—241° schmelzendes Dioxim liefert, welches mit Nickelionen einen hochroten Niederschlag gibt. Mischschmelzpunkt mit authentischem Präparat vom Schmp. 242° : 239°.

Aus der äther. Lösung erhält man durch Ausschütteln mit Wasser, Versetzen der wäßrigen Lösung mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion Diacetyldioxim, das abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im heißen Wasser umkristallisiert, ebenfalls bei 242° schmilzt und mit authentischem Präparat keine Depression beim Mischschmelzpunkt ergibt.

Hydrolyse von VII

41,5 g VII (0,25 Mol) werden mit 200 ccm 2,5 n-HCl 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen trennt man die organische Schicht ab, verdünnt sie mit etwas Äther und wäscht mehrmals mit Wasser, um möglichst viel Diketon zu extrahieren. Die Waschwässer werden zur wäßrigen Phase gegeben.

Die gelbbraune Ätherlösung kocht man mit etwas verd. NaOH, bis das Kondensat nicht mehr gelb gefärbt ist. Hierbei wird das noch vorhandene α-Diketon zum Chinon kondensiert[13].

Die Natronlauge trennt man nach dem Abkühlen ab und verwirft sie. Die Ätherlösung trocknet man mit Kaliumcarbonat und destilliert. Man erhält bei 99—101° 8,6 g (40% d. Th.) farbloses Diäthylketon, das ein bei 139° schmelzendes Semicarbazon gibt. Als Destillationsrückstand hinterbleiben 4,9 g (30,1% d. Th.) Durochinon in Form von gelben Nadeln vom Schmp. 108—110°.

Die wäßrige Phase sättigt man mit Kochsalz und extrahiert mit Äther. Der Ätherextrakt wird mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Beim $Sdp._{785}$ 100—106° erhält man 6,1 g (24,4% d. Th.) Acetylpropionyl als stechend riechende gelbe Flüssigkeit, die ein bei 172—173° schmelzendes Dioxim liefert, welches mit Nickelionen einen kognakfarbenen Niederschlag gibt. Der Mischschmelzpunkt mit Methyläthylglyoxim nach *Belcher*[12] vom Schmp. 171—172° zeigte keine Depression.

[13] *L. Schotte*, Acta Chem. Scand. **5**, 969 (1951).

Thiuroniumderivate der Pyridoxingruppe

Von

Selma Kreisky

Institut für klinische Chemie der Universität Gotenburg, Gotenburg, Schweden

(Eingegangen am 22. April 1959)

Zur Vervollständigung der Arbeit „Herstellung von Derivaten des Pyridoxins, insbesondere dessen Schwefelanaloga"[1] wurde das Thiuroniumderivat des Pyridoxins und des 4-Desoxypyridoxins hergestellt. Hiermit wurde im Falle des Pyridoxins bewiesen, daß der Ringschluß erst durch die Alkalisierung erfolgt.

Ferner zeigte sich, daß schon das Thiuroniumderivat des Pyridoxinamins nicht isoliert werden kann.

Diese Arbeit wurde durch die materielle Unterstützung der Riksförening mot Polio und Statens Medicinska Forskningsråd ermöglicht, wofür ich meinen Dank hier zum Ausdruck bringen will.

Experimenteller Teil

2-Methyl-3-hydroxy-4,5-bis-(isothiuroniummethyl)-pyridin-hydrobromid: 0,43 g 2-Methyl-3-hydroxy-4,5-di-(brommethyl)-pyridin-hydrobromid, 0,18 g Thioharnstoff und 2 ml absol. Alkohol werden 5 Stdn. unter Rückflußkühlung gekocht, über Nacht in den Kühlschrank gestellt, dann mit 4 ml absol. Äthyläther versetzt. Die etwas schmierige Fällung wird abzentrifugiert, hierauf in 1,5 ml absol. Methanol in der Wärme gelöst. Aus dieser Lösung wird das Reaktionsprodukt durch Zusatz von absol. Äther ausgefällt. Ausb. 0,55 g. Zersp. 199° C.

$C_{10}H_{18}Br_3N_5OS_2$. Ber. C 22,8, H 3,42, Br 43,6.
Gef. C 23,1, H 3,66, Br 43,6.

2,4-Dimethyl-3-hydroxy-5-isothiuroniummethyl-pyridin-hydrobromid: 0,3 g 2,4-Dimethyl-3-hydroxy-5-brommethyl-pyridin-hydrobromid, 0,08 g Thioharnstoff und 1,5 ml absol. Alkohol werden 5 Stdn. unter Rückflußkühlung gekocht und weiter wie bei obiger Synthese verfahren. Ausb. 0,35 g. Zersp. 176° C.

$C_9H_{15}Br_2N_3OS \cdot 2\,H_2O$. Ber. C 27,6, H 4,35, Br 40,9.
Gef. C 27,5, H 4,30, Br 41,1.

---

[1] *S. Kreisky,* Mh. Chem. **89,** 685 (1958).

Die Anpassung der *van der Waals*-Gleichung*

Von

E. Schwarz-Bergkampf

Montanistische Hochschule Leoben

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 7. April 1959)

Durch verschiedene einfache Ergänzungen kann die *van der Waals*-Gleichung dem jeweiligen Verhalten der Stoffe angepaßt werden, wobei die Werte der Ergänzungen von der Art und der Anzahl der Bestandteile der Gasmolekel beeinflußt werden. Damit kann über das Korrespondenzgesetz hinausgehend eine stoffliche Zuordnung der Zustandsgleichungen nach den charakteristischen Werten für die kritische Konstante und das kritisch bezogene Eigenvolumen getroffen werden. Diese Betrachtungsweise ermöglicht einen guten Überblick über das Verhalten der Gase im verdichteten Zustand und auch die Erfassung von Gasgemischen.

Noch immer bietet die *van der Waals*-Gleichung die einfachste Beschreibung des Verhaltens der realen Gase bis zur Kondensation und sie bringt auch alle Ableitungen im wesentlichen richtig zum Ausdruck, was in vielen ausführlichen Arbeiten dargelegt wurde[1]. Einige ablehnende Kritiken betreffen vereinfachte Abwandlungen der *van der Waals*-Gleichung und sind daher nicht stichhältig.

Um die Zahlenwerte in den untersuchten Meßbereichen besser wiederzugeben, wobei besonders das Produkt der kritischen Größen — der kritische Koeffizient — beachtet wurde, sind viele neue Formeln angegeben worden, die meist in ihrer Grundform der *van der Waals*-Gleichung direkt oder näherungsweise entsprechen[1, 2]. Dagegen sind die zur genauen

* Herrn Prof. Dr. *Alois Musil* zum 60. Geburtstage gewidmet.

[1] *J. D. van der Waals* jun., Handbuch d. Physik, Bd. X, Berlin 1926; *J. Otto* im Handb. d. Experimentalphysik, Bd. VIII/2, Leipzig 1929.

[2] *R. Plank*, Thermodyn. Grundlagen der Kältetechnik. Springer-Verlag 1953; *I. R. Partington*, Physic. Chem. I. Vol., Longmans 1949.

Wiedergabe der Meßwerte entwickelten vielgliedrigen Ausdrücke von sehr verschiedenem Aufbau und lassen nicht immer das Bestreben erkennen, die Lösung in direkter Anpassung an die *van der Waals*-Gleichung mit der geringsten Zahl von Korrekturgliedern darzustellen[2, 3].

Auf jeden Fall stellt die Form der *van der Waals*-Gleichung eine sichere Basis für alle weiteren Betrachtungen dar. Davon ausgehend sollen hier zwei einfache Anpassungen der *van der Waals*-Gleichung aufgezeigt werden, die genügen, um das Verhalten jedes realen Gases grundsätzlich richtig darzustellen. Danach können alle gebräuchlichen Diagramme berechnet und gezeichnet werden und die dann bemerkbaren Differenzen gegen die Meßwerte bei extremen Zuständen können zweckmäßigerweise zusätzlich erfaßt und in ihrem Verlauf weiter verfolgt werden.

Van der Waals fügte in die ideale Gasgleichung eine positive Druck- und nur eine negative Volumsberichtigung ein, womit schon eine charakteristische Wiedergabe des volumetrischen Verhaltens der realen Gase erreicht wurde. Aus theoretischen Überlegungen war die Druckkorrektur reziprok dem Quadrat des unkorrigierten Volumens gesetzt worden. Dadurch ergibt die Gleichung mit den drei verschiedenen Potenzen des Volumens den bekannten charakteristischen Verlauf der Isothermen im Druck-Volumen-Diagramm, wobei besonders der kritische Punkt hervorgehoben erscheint.

Aber gerade die Zustandswerte des kritischen Punktes werden von der *van der Waals*-Gleichung durch einen Koeffizienten wiedergegeben, der etwas unterhalb der bekannt gewordenen Meßwerte liegt; auch die Volumsberichtigung erscheint im Hinblick auf das kritische Volumen und die bei hohen Drucken gemessenen Volumen als zu hoch.

Aus diesen Gründen haben viele Forscher versucht, die *van der Waals*-Gleichung abzuändern, aber viele Änderungen betrafen nicht die Form der Gleichung, sondern nur die Formulierung der Berichtigungen auch dann, wenn diese durch Änderung des quadratischen Exponenten oder in längeren Reihenentwicklungen bzw. in Form von näherungsweise umrechenbaren Exponentialausdrücken erfolgte. Alle diese Änderungen waren als besondere Einzelfälle aufgefaßt worden, obwohl sie nur verschiedene Fälle der Anpassung der *van der Waals*-Gleichung waren, und es erscheint nun reizvoll, den einfachsten Weg einer prinzipiell richtigen allgemeinen Anpassung der *van der Waals*-Gleichung an die Meßwerte zu suchen, wobei jeweils der kritische Koeffizient und die hauptsächliche Volumberichtigung zutreffen müssen. Weiters kann man nach einer schon lange gemachten Erfahrung in die Druckkorrektur noch die Tem-

[3] *H. Benzler* und *A. v. Koch*, Äthylen, Chem. Ing. Techn. **27**, 71 (1955); *F. Cramer*, Kohlendioxyd, Chem. Ing. Techn. **27**, 484 (1955); *E. R. Grahl*, Ammoniak, Petrol. Process. **1953**, 562.

peratur als Faktor in den Nenner einsetzen; eine Maßnahme, die schon auf *Clausius* zurückgeht und seither besonders von *Berthelot* angewendet wurde[2], weil sich dadurch sofort eine Druckabhängigkeit der Spezifischen Wärme ergibt.

Man erkennt aus den vorliegenden Gleichungen, daß die Anpassung der kritischen Koeffizienten am leichtesten erfolgt, wenn man nach dem ersten Vorschlag von *Dieterici* den Exponenten des Volumens in der Druckberichtigung etwas unter zwei erniedrigt[4]. Dadurch ändert sich der mathematische Charakter der Gleichung nicht, weil immer noch drei Volumswerte oder nur einer einem jeden Druckwert entsprechen. Zusätzlich kann die weiters noch genauer notwendige Volumberichtigung am einfachsten so erreicht werden, daß auch das Volumen in der Druckberichtigung eine dann im allgemeinen nur in ganz geringem Maße nötige Berichtigung erfährt. Die Anpassung der *van der Waals*-Gleichung erfolgt also durch den geänderten Exponenten $n < 2$ und den Bruchteil x der hauptsächlichen Volumsberichtigung b für die Korrektur des Volumens in der Druckberichtigung.

An der physikalischen Bedeutung dieser Berichtigungen in der *van der Waals*-Gleichung wird durch diese Anpassung keine Änderung herbeigeführt, da die Auswirkung der Anziehungs- und Abstoßungskräfte zwischen Molekeln nicht durch den genauen Exponenten von 2 des Volumens in der Druckberichtigung angegeben werden muß. Eine zusätzliche Ergänzung, die schon bei einigen Formeln gemacht wurde, weil sie die Druckberichtigung wesentlich verbessert und den Hauptnachteil der Ableitungen der *van der Waals*-Gleichung beseitigt, ist die Einsetzung der Temperatur in den Nenner der Druckberichtigung. Somit erhält man folgende einfachste Form der angepaßten *van der Waals*-Gleichung

$$\left(P + \frac{a}{T\,(V - xb)^n}\right)(V - b) = RT$$

mit den Ableitungen, die mit den Werten für den kritischen Punkt gleich Null werden.

$$\frac{dP}{dV} = \frac{RT}{(v - b)^2} + \frac{na}{T\,(V - xb)^{n+1}}$$

$$\frac{d^2P}{dV^2} = \frac{2\,RT}{(V - b)^3} - \frac{n\,(n+1)\,a}{T\,(V - xb)^{n+2}}$$

Für die kritischen Werte erhält man:

$$V_k\,(n - 1) = b\,(1 + n - 2x)$$

[4] *C. Dieterici*, Ann. Phys. [N. F.] **69**, 685 (1899); [4] **5**, 51 (1901); *F. H. MacDougall*, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 528 (1916); **39**, 1229 (1917); *K. Jellinek*, Lehrb. phys. Chem., I. Bd., 911, Stuttgart 1928.

$$a\,(n-1)^{n+1} = P_k \cdot T_k \cdot b^n\,(n+1)^{n+1}\,(1-x)^n$$

$$\sigma = \frac{R \cdot T_k}{P_k \cdot V_k} = \frac{4n\,(1-x)}{(n-1)\,(n+1-2x)}$$

und daraus die reduzierte Gleichung:

$$\sigma\tau = \left\{\pi + \frac{(n+1)^{n+1}\,(1-x)^n\,(n-1)^{-1}}{\tau\,[(n+1-2x)\,\varphi - x\,(n-1)]^n}\right\}\left\{\varphi - \frac{n-1}{n+1-2x}\right\}$$

Aus den dargelegten Beziehungen ersieht man, daß alle Verhältnisse von b/V_k und alle σ-Werte durch entsprechende Werte von n und x er-

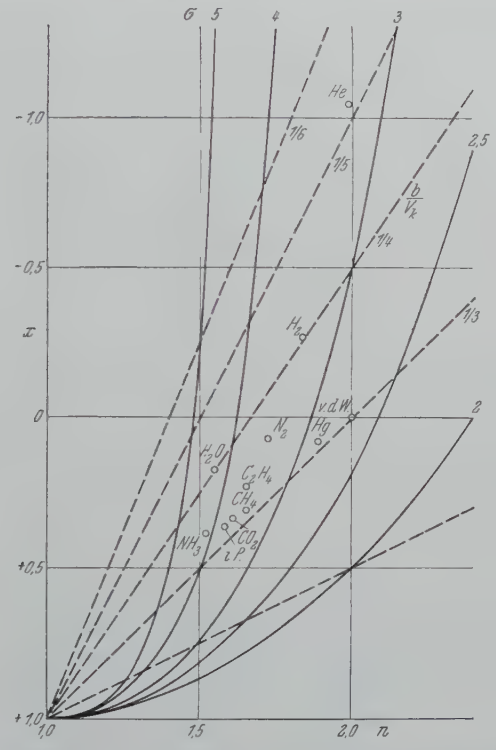


Abb. 1. Zusammenhang der Beiwerte der molaren Gas-Zustandsgleichung $\left(P + \frac{a}{T(V-xb)^n}\right)(V-b) = RT$ mit dem kritischen Koeffizienten σ (V_k ist das kritische Molvolumen)

zielbar sind. Am deutlichsten wird das durch eine graphische Darstellung dieser Zusammenhänge, die auch als Hilfe bei allen derartigen Berechnungen sehr nützlich ist (Abb. 1).

Die Einordnung der realen Gase durch Punkte in dieses Diagramm erfolgt für den kritischen Punkt nach dem σ-Wert und durch einfache

stufenweise genäherte Berechnung eines Wertes für einen Gaszustand bei hohem Druck. So erhält man z. B. für die von *Himpan*[5] angeführten Stoffe und andere:

	σ	n	x	b	a
N_2	3,42	1,725	0,07	25,3	$3{,}58 \cdot 10^7$
H_2O	4,22	1,55	0,175	14,4	$3{,}32 \cdot 10^8$
CO_2	3,64	1,61	0,33	29,3	$1{,}17 \cdot 10^8$
C_2H_4	3,55	1,655	0,23	39,0	$1{,}64 \cdot 10^8$
i-C_5H_{12}	3,74	1,575	0,38	97,0	$4{,}57 \cdot 10^8$
				$\frac{cm^3}{Mol}$	$\frac{°K\ Mol^n}{cm^{3n}}$

Einen anderen Weg schlug *Himpan* ein, durch Einführung von unabhängigen Korrekturen für jeden Volumswert der *van der Waals*-Gleichung[5], ein Weg, der im Prinzip wieder von *Clausius* begonnen wurde[2]; ebenso wird die Temperatur in dem Nenner der Druckkorrektur berücksichtigt. Hier soll an den ersten einfachen und schon umfassenden Vorschlag von *Himpan* angeknüpft werden, allerdings in einer anderen Reihenfolge der Bezeichnung der Korrekturen, um sie besser mit den b-Werten der anderen Formeln vergleichen zu können.

$$\left(P + \frac{a}{T\,(V-c)\,(V+d)}\right)(V-b) = RT$$

Aus den Ableitungen für die Bedingungen am kritischen Punkt erhält man entsprechend *Himpan* für a, f_b, f_c, f_d und darüber hinausgehend mit

$$\bar{b} = 1 - \frac{b}{V_k} = 1 - f_d;\ \bar{c} = 1 - \frac{c}{V_k} = 1 - f_b;\ \bar{d} = 1 + \frac{V_k}{d} = 1 - f_c$$

$$\text{für } \bar{b} = \frac{\bar{c}+\bar{d}}{1 + \frac{\bar{c}}{\bar{d}} + \frac{\bar{d}}{\bar{c}}} \text{ und } \sigma = \frac{(\bar{c}+\bar{d})^3}{(\bar{c}+\bar{d})^2 - \bar{c}\bar{d}}$$

bzw. noch die bemerkenswerte Zusammenhänge

$$\sigma = \bar{b} + \bar{c} + \bar{d}$$

$$a = [(c+d)^2 - cd]\,P_k \cdot T_k \cdot V^2{}_k = \frac{(\sigma - b)^3}{\sigma} P_k T_k V^2{}_k$$

Sie alle zeigen, daß eine strenge Verknüpfung zwischen den angeführten Werten besteht und somit für jeden Wert des kritischen Koeffizienten und der hauptsächlichen Volumkorrektur b sich ebenso eindeutige Werte von c und d bzw. des Faktors a ergeben (wenn die Bedingungen für den

[5] *J. Himpan*, Mh. Chem. **84**, 787 (1953); **85**, 936 (1954); **86**, 259, 491 (1955).

kritischen Punkt erfüllt werden), was wieder am besten in einer graphischen Darstellung zusammengestellt und überblickt werden kann (Abb. 2). Diese Zusammenhänge zwischen den voneinander in Abhängigkeit stehenden Korrekturen entsprechen der Tatsache, daß sie nur aus zwei verschiedenen Meßwerten erhalten werden, sie ändern sich nicht durch die weitere Abwandlung der Formel durch *Himpan* und gelten ebenfalls für diese.

Man kann erkennen, daß auch hier die jeweiligen Abweichungen von der *van der Waals*-Formulierung nur gering sind und damit läßt sich nun auch das Zustandsverhalten eines Gases bis weit über den kritischen Punkt hinaus recht gut wiedergeben.

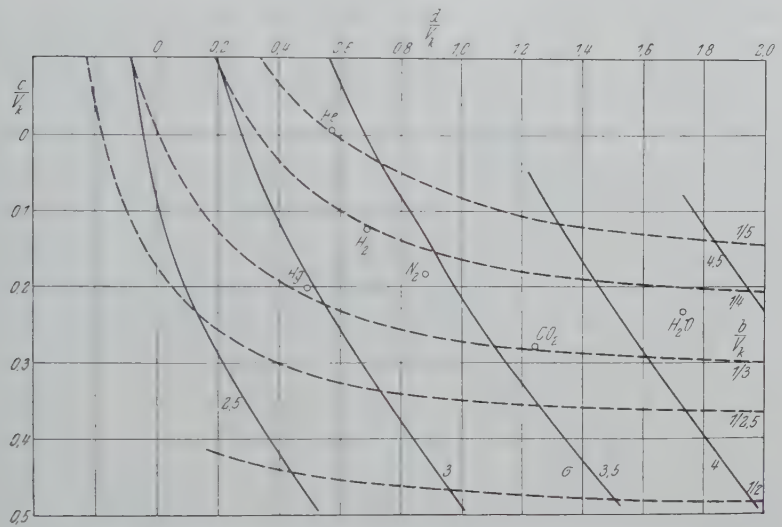


Abb. 2. Zusammenhang der Beiwerte der molaren Gas-Zustandsgleichung $\left(P+\frac{a}{T(V-c)(V+d)}\right)(V-b)=RT$ mit dem kritischen Koeffizienten σ (V_k ist das kritische Molvolumen)

Am besten kann dieses Verhalten eines realen Gases in einem $\lg \pi/\lg \tau$-Diagramm aufgezeigt werden, in das die Isochoren eingetragen werden. Hier fällt das Mischungsgebiet des flüssigen und gasförmigen Zustandes heraus und wird durch die vom kritischen Punkt ausgehende reduzierte Siedelinie gekennzeichnet. Diese Linie ist nur sehr schwach gekrümmt und verläuft für verschiedene Stoffe knapp nebeneinander zu deren reduzierten Werten der Siedepunkte. Für allgemeine Betrachtungen über reale Gase ist ein derartiges Diagramm, das aus mittleren Werten berechnet wird, von großer Bedeutung. Man kann in ihm z. B. die auf einem schmalen Band der φ-Werte liegenden reduzierten Werte der Normalzustände und der in gleicher Höhe der $\lg \pi$-Werte liegenden Siedepunkte eintragen. Damit erleichtert man sich zweifellos die Bezugnahme auf dieses allgemeine Diagramm. In den betreffenden Einzelfällen kann

in dem umfassenden Rahmen dieses logarithmischen Diagrammes auch noch die bei hohen Temperaturen auftretende Dissoziation der Gase durch die dabei auftretende Volumenvermehrung berücksichtigt werden. Ebenso können alle kalorischen Eigenschaftswerte von den Normalzuständen ausgehend berechnet und eingetragen werden, auch die charakteristischen Grenzlinien für das kalorische Zustandsverhalten der Gase. Wenngleich die Ableitungen der Zustandsgrößen sehr kritisch in ihren Werten sind, so zeigt sich doch in allen Ausrechnungen, daß eine recht gute Wiedergabe aller kalorischen Eigenschaften, die die realen Gase kennzeichnen, auf diesen Wegen zu erreichen ist.

Obwohl *Himpan* eine einmalige große positive Korrektur für das Volumen einführen mußte, die auf physikalischem Wege nicht erklärbar ist, so bringt sie doch rechnungsmäßig den Vorteil, den einfachen Exponenten von Zwei der *van der Waals*-Gleichung beibehalten zu können. Auch scheint der Übergang zum idealen Gaszustand bei den entsprechenden Zustandsbedingungen zahlenmäßig schneller zu erfolgen, als bei der hier vorher dargelegten Ableitung aus der ersten *Dieterici*-Gleichung; was den wirklichen Verhältnissen besser entspricht. *Himpan* konnte schon mit der ersten, hier wiedergegebenen Formulierung zeigen, daß alle damit abgeleiteten Beziehungen recht gut zutreffend erhalten werden können. Die weitere Abwandlung seiner Formulierung soll hier nicht behandelt werden, nur ist dabei zu bemerken, daß durch die neue Bezugnahme auf den Siedepunkt neben dem kritischen Punkt die Werte der Korrekturen etwas von den mit dem Hochdruckpunkt bei der kritischen Temperatur erhaltenem abweichen. Wenn auch diese Abweichung gering ist, zeigt sie doch noch eine spezielle Abhängigkeit an, die nach den Meßergebnissen nicht durch eine zusätzliche Abhängigkeit der eingeführten Volumkorrekturen berücksichtigt werden soll, wie dies schon *van Laar*[6] für die *van der Waals*-Gleichung ausführte, sondern unter absichtlicher Konstanthaltung dieser Volumkorrekturen und so vielleicht am einfachsten durch die Einführung eines von Eins abweichenden Exponenten für die Temperatur in der Druckberichtigung, nach der einfachen Formulierung

$$\left(P + \frac{a^*}{\tau^m (V-c)(V+d)}\right)(V-b) = RT$$

$$\text{jedoch } a^* = \frac{a}{T_k}$$

In etwa gleicher Weise erhält man aus beiden hier angeführten Anpassungen für die Exponenten der Temperatur in den Druckberichtigungen für eine gute Wiedergabe die Werte für den kritischen Punkt, einen höheren Druckwert bei der kritischen Temperatur und dem Siedepunkt einen

[6] *J. van Laar*, Die Zustandsgleichung, Leipzig, Verlag Voss, 1924.

Wert von etwa + 0,2 für diesen Temperaturexponenten. Während man aus der Druckabhängigkeit der Spezifischen Wärme C_v entsprechend Angaben nach *Himpan* für Stickstoff bessere Werte mit einem Temperaturexponenten 0,6 erhält. Mit einem Exponenten von 0,5 hat auch schon *Redlich* gearbeitet[7].

Aus dem Vorgebrachten kann man erkennen, daß durch einfache Maßnahmen die *van der Waals*-Gleichung an die wirklichen Gegebenheiten gut angepaßt werden kann; man erkennt auch, daß das lange verfolgte Korrespondenzprinzip nur eine ungefähre Näherung sein kann und man nun unter Bezugnahme auf ähnliche Molekeln sehr nahe an die richtigen Ergänzungen für eine genaue Anpassung der *van der Waals*-Gleichung herankommen kann.

Auch für Mischungen kann der manchmal sehr charakteristische, sogar Extremwerte erreichende Verlauf[8] ganz genau in den hier gezeigten graphischen Darstellungen mit den Gehaltsangaben eingetragen werden. So sieht man, daß die Größen in den Zustandsgleichungen nicht nur die Art und Anzahl der Molekelbausteine berücksichtigen, sondern auch die Wechselwirkung der verschiedenen Molekelarten in Mischungen.

[7] *O. Fuchs*, Physik. Chem. als Einführung in d. chem. Technik. Sauerländer 1957; *O. Redlich* und *J. N. S. Kwong*, Chem. Rev. **44**, 233 (1949).
[8] *J. Himpan*, Mh. Chem. **87**, 646 (1956).

Leitfähigkeitsmessungen in Phosphoroxychlorid. 4. Mitt.:*[1]

Antimonpentachlorid

Von

M. Baaz und V. Gutmann

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 31. März 1959)

Die Existenz des $SbCl_6^-$-Ions in Lösungen von $SbCl_5$ in $POCl_3$ bei Gegenwart starker Cl^--Ionendonoren wird durch Leitfähigkeitsmessungen sichergestellt; das Komplexion ist relativ stabil und nicht zu Poly-ionen assoziiert.

$SbCl_5 \cdot POCl_3$ zeigt das Dissoziationsverhalten eines gekoppelten Gleichgewichtes und liegt dementsprechend in Lösungen teilweise als Koordinationsverbindung vor ($Cl_5SbOPCl_3$). Aus den Eigenschaften des $SbCl_6^-$-Ions und dem Vergleich konduktometrischer und potentiometrischer Messungen an $Cl_5SbOPCl_3$-Lösungen folgt die Dissoziation:

$$Cl_5SbOPCl_3 \rightleftharpoons SbCl_6^- + POCl_2^+$$

($K = 4 \cdot 10^{-6}$); dieser liegt ein Gleichgewicht zwischen Cl^-- und O-Koordination zu Grunde.

$$SbCl_6^- \overset{+\,POCl_3}{\rightleftharpoons} Cl_5SbOPCl_3 + Cl^-$$

das stark auf die Seite des Chlorokomplexes verschoben ist ($K \sim 10^{-9}$). In reinen $SbCl_5$-Lösungen herrscht wegen der geringen Cl^--Donorstärke des $POCl_3$ die O-Koordination vor. Das $POCl_2^+$-Ion zeigt normale Beweglichkeit und gegenüber Leitfähigkeitsmessungen keine nennenswerte chemische Solvatation.

Die Änderung des Leitvermögens frisch hergestellter $SbCl_5$-Lösungen mit der Zeit kann durch die Dissoziation von Neutralkolloiden erklärt werden. Sie gehen in einen Gleichgewichtszustand über, der fast dem in Lösungen von $Cl_5SbOPCl_3$ entspricht und von diesem nach kurzer Zeit erreicht wird.

* Zugleich 15. Mitt. der Reihe: „Das Solvosystem Phosphoroxychlorid“

[1] 3. Mitt.: *M. Baaz* und *V. Gutmann*, Mh. Chem. **90**, 276 (1959).

Einleitung

Antimon(V)-chlorid zeigt allgemein die Tendenz zur Erhöhung der Koordinationszahl, vor allem unter Bildung oktaedrischer Einheiten. So ist das $SbCl_6^-$-Ion[2] ebenso wie Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen des Antimon(V)-chlorids[3] bekannt. Die Koordinationsaffinität des Sauerstoffs oder Stickstoffs ist oft größer als die eines Cl^--Ions, z. B. ist das $SbCl_6^-$-Ion nur in konzentrierten salzsauren Lösungen beständig; beim Verdünnen wird ein Cl^--Ion nach dem anderen gegen OH^- ausgetauscht[1, 5]. Aber auch der entgegengesetzte Fall ist bekannt: in NOCl dürfte, wie sich aus Austauschmessungen[6, 7] ergibt, die Cl^--Ionenkoordination bevorzugt sein. Bei Phosphoroxychlorid ist grundsätzlich sowohl O- als auch Cl^--Koordination möglich[8–11]; es ist aber nicht vorauszusagen, welche im Vordergrund steht.

Die experimentellen Ergebnisse in Lösungen von Antimon(V)-chlorid in Phosphoroxychlorid sind vielfach widersprechend. Die Verbindung $SbCl_5 \cdot POCl_3$ ist seit langem bekannt[12]. Konduktometrische[13] und potentiometrische Titrationen[14, 15] mit Tetraalkylammoniumchlorid zeigen die Bildung von Komplexverbindungen 1:1, die $SbCl_6^-$-Ionen enthalten. In Analogie dazu hat *Gutmann*[16] die Verbindung $SbCl_5 \cdot POCl_3$ als $POCl_2^+\ SbCl_6^-$ aufgefaßt: diese sollte in Lösung entsprechend

$$POCl_2^+\ SbCl_6^- \rightleftharpoons POCl_2^+ + SbCl_6^- \qquad (1)$$

dissoziieren[15]. Dagegen formulierte *Groeneveld*[8] die Verbindung mit Sauerstoffkoordination als $Cl_5SbOPCl_3$. Diese Annahme wurde von *Lindqvist* und *Brändén*[17] durch die vollständige röntgenographische Strukturaufklärung bestätigt. Für die gute Leitfähigkeit der Lösungen[16] wäre in diesem Falle

$$Cl_5SbOPCl_3 \rightleftharpoons Cl_4SbOPCl_3^+ + Cl^- \qquad (2)$$

[2] *A. Gutbier* und *W. Haußmann*, Z. anorg. allg. Chem. **128**, 161 (1923).
[3] *Gmelin-Kraut*, Handb. anorg. Chem., 8. Aufl. Syst. Nr. 18, S. 433, 449 (1949).
[4] *J. J. Lingane* und *F. Nishida*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 530 (1947).
[5] *H. M. Neumann*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2611 (1954).
[6] *J. Lewis* und *R. G. Wilkins*, J. Chem. Soc. [London] **1955**, 56.
[7] *J. Lewis* und *R. G. Wilkins*, Chem. and Ind. **1954**, 634.
[8] *W. L. Groeneveld*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **75**, 594 (1956).
[9] *I. Lindqvist*, Acta chem. Scand. **12**, 135 (1958).
[10] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 121 (1959).
[11] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Angew. Chem. **71**, 57 (1959).
[12] *R. Weber*, Pogg. Annalen **208**, 132, 452 (1867); *M. Agermann*, *L. H. Andersson*, *I. Lindqvist* und *M. Zackrisson*, Acta Chem. Scand. **12**, 477 (1958).
[13] *V. Gutmann*, Z. anorg. allg. Chem. **270**, 179 (1952).
[14] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 279 (1957).
[15] *V. Gutmann* und *F. Mairinger*, Mh. Chem. **89**, 724 (1958).
[16] *V. Gutmann*, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 279 (1952).
[17] *I. Lindqvist* und *C. I. Brändén*, Acta Chem. Scand. **12**, 134 (1958).

zu erwarten[8]. Dagegen sprechen die Ergebnisse von potentiometrischen Untersuchungen[14, 15]. Die Untersuchungen werden dadurch kompliziert, daß sich eine frisch hergestellte $SbCl_5$-Lösung anders verhält als eine solche von $Cl_5SbOPCl_3$; immerhin läßt sich das hier auftretende Problem auf folgende prinzipielle Fragen reduzieren, nämlich:

1. Nach der tatsächlichen Existenz von $SbCl_6^-$ und $Cl_5SbOPCl_3$ in Lösung, sowie dem thermodynamischen Potentialabstand zwischen beiden Komplexen, und

2. nach dem Unterschied der Lösungen von $Cl_5SbOPCl_3$ und $SbCl_5$ und der Existenz und Natur eines Gleichgewichtszustandes zwischen beiden.

Die bisher an quantitativen Leitfähigkeitsmessungen in Phosphoroxychlorid gewonnenen Erfahrungen [1, 18, 19] zeigten, daß chemische Gleichgewichte von elektrostatischen und binäre von nicht binären qualitativ unterschieden und quantitativ ausgewertet werden können. Daher konnte diese Methode herangezogen werden, um Existenz und Stärke des Chlorokomplexes und Natur und Umfang der Dissoziation der Verbindung $Cl_5SbOPCl_3$, sowie die Eigenschaften frisch hergestellter Lösungen von $SbCl_5$ aufzuklären. Die Ergebnisse sollen im Licht der Ergebnisse anderer experimenteller Methoden diskutiert werden.

Experimenteller Teil

Die *Reinigung von* $(C_2H_5)_4NCl$ *und* $POCl_3$ wurde bereits früher beschrieben[18]. $SbCl_5$ wurde mehrfach im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Zur *Herstellung von Mischungen und zur präparativen Darstellung* der Substanzen wurden die experimentellen Anordnungen in Abb. 1 verwendet. Zur *Darstellung von* $Cl_5SbOPCl_3$ wurde $SbCl_5$ in der Trockenkammer in $POCl_3$ gelöst, die Lösung zur Hälfte eingeengt (c), filtriert (d), mit $POCl_3$ gewaschen (a) und wieder filtriert und schließlich im Vak. getrocknet (c). Schmp.: 118°.

$[(C_2H_5)_4N][SbCl_6]$: Die Substanzen wurden in der Trockenkammer in die Meßkolben gefüllt, gewogen, gelöst und zur Marke aufgefüllt. In (b) wurden dann die Lösungen im äquivalenten Verhältnis gemischt, die Lösung abgedampft (c), filtriert (a) und getrocknet (c). Weißglänzende Blättchen. Qualitativ: Sb, Cl, $(C_2H_5)_4N$; quantitativ: Sb. Gef. 25.7%, ber. für $[(C_2H_5)_4N][SbCl_6]$: 26,3%.

Die *Leitfähigkeitstitrationen* wurden in der in Abb. 1b gezeigten Anordnung durchgeführt, wobei statt des Spitzkolbens S ein Leitfähigkeitsgefäß mit blanken Pt-Elektroden angebracht war.

Die *Leitfähigkeitsmessungen* erfolgten, wie bereits früher beschrieben[18]. Als Ausgangslösung wurden verwendet:

$SbCl_5$ konz.: $SbCl_5$ in der Trockenkammer in $POCl_3$ gelöst.

$SbCl_5$ verd.: Diese Lösung mittels (b) verdünnt.

---

[18] *V. Gutmann* und *M. Baaz*, Mh. Chem. **90**, 239 (1959).
[19] *M. Baaz* und *V. Gutmann*, Mh. Chem. **90**, 256 (1959).

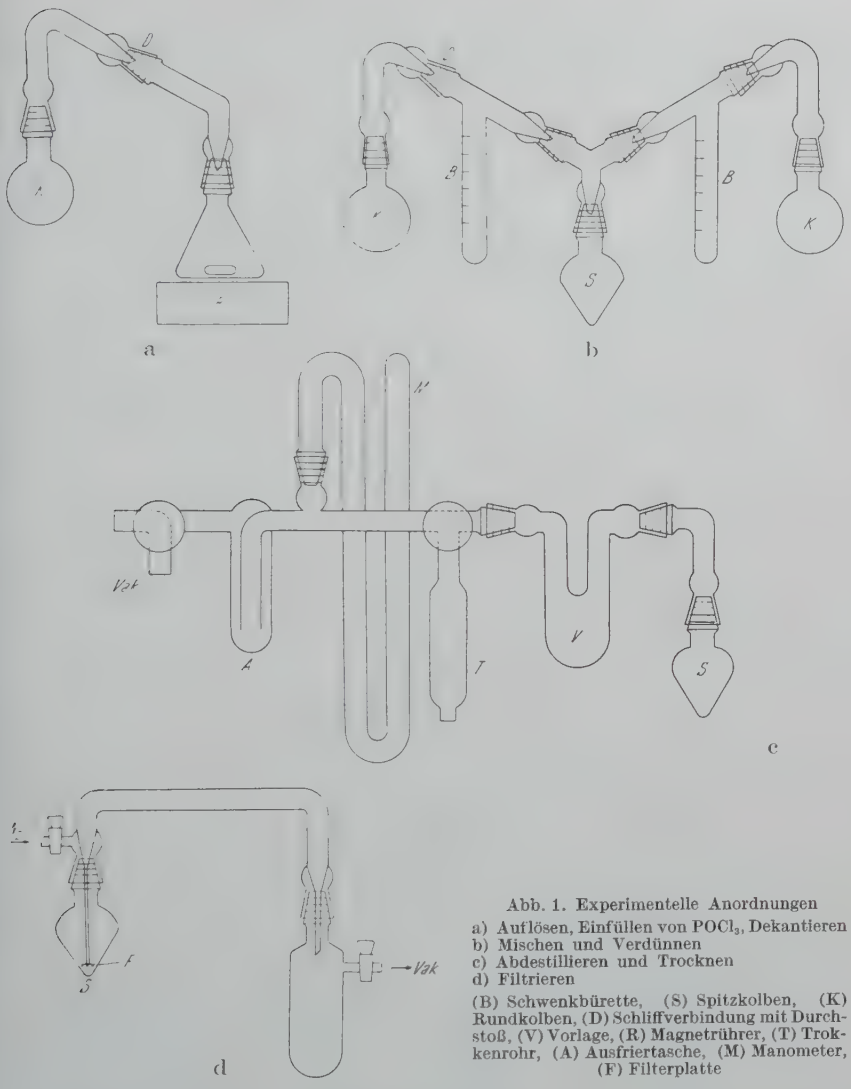


Abb. 1. Experimentelle Anordnungen
a) Auflösen, Einfüllen von $POCl_3$, Dekantieren
b) Mischen und Verdünnen
c) Abdestillieren und Trocknen
d) Filtrieren
(B) Schwenkbürette, (S) Spitzkolben, (K) Rundkolben, (D) Schliffverbindung mit Durchstoß, (V) Vorlage, (R) Magnetrührer, (T) Trokkenrohr, (A) Ausfriertasche, (M) Manometer, (F) Filterplatte

$Cl_5SbOPCl_3$: Substanz mittels (a) gelöst.

$[(C_2H_5)_4N][SbCl_6]$: Die Ausgangslösung wurde aus $SbCl_5$-Lösung und $(C_2H_5)_4NCl$ in (b) dargestellt.

$$[(C_2H_5)_4N][SbCl_6]$$

Die konduktometrischen Titrationen von $SbCl_5$ mit $(C_2H_5)_4NCl$ und umgekehrt bei Konzentrationen um $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter (Abb. 2) zeigen die Bildung einer Komplexverbindung 1:1, die in Phosphoroxychlorid eine

dem $(C_2H_5)_4NCl$ sehr ähnliche Leitfähigkeit besitzt. Dementsprechend steigt die Leitfähigkeit bei der Titration von $SbCl_5$ mit $(C_2H_5)_4NCl$ infolge der Bildung des stärker leitenden Komplexes an; ein Überschuß an $(C_2H_5)_4NCl$ ändert sie nicht mehr (Kurve A). Ebenso bleibt die Leitfähigkeit des Gemisches $(C_2H_5)_4NCl$ — $[(C_2H_5)_4N][SbCl_6]$ unabhängig von seiner Zusammensetzung konstant; vom Äquivalenzpunkt an sinkt die Leitfähigkeit infolge des nun auftretenden Verdünnungseffektes ab; die Leitfähigkeit des überschüssigen $SbCl_5$ fällt nicht ins Gewicht (B). Die Titration mit $(CH_3)_4NCl$ führte zu ähnlichen Ergebnissen[13]. Man kann

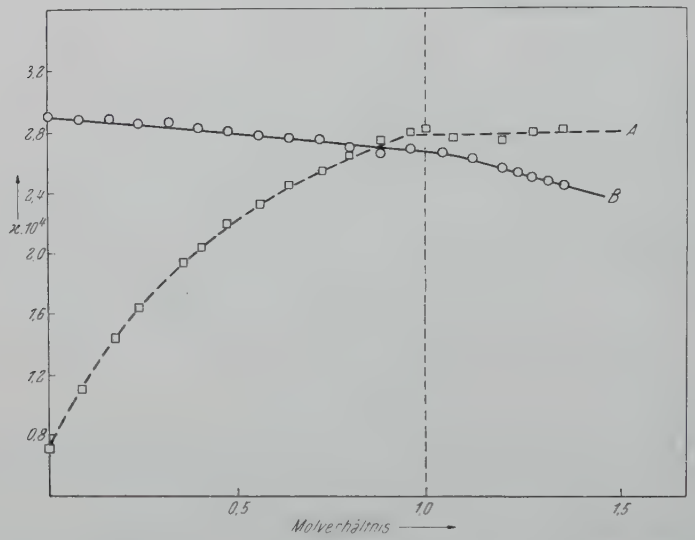


Abb. 2. Leitfähigkeitstitration von $2 \cdot 10^{-3}$ m $SbCl_5$-Lösungen mit ebensolchen Lösungen von $(C_2H_5)_4NCl$ (Kurve A) und umgekehrt (Kurve B)

vermuten, daß die Ionenbildung durch ein *Bjerrum*sches Gleichgewicht[20–22] ohne überlagerte chemische Anteile erfolgt.

Dies wird durch die Ergebnisse an Verdünnungsreihen erhärtet, die $SbCl_5$ und $(C_2H_5)_4NCl$ im Verhältnis 1:1 enthalten. Die Änderung von Λ mit $\sqrt{c}$ erinnert an die der bisher untersuchten Ionen-Verbindungen[18, 19] (Abb. 3, Kurve A). Die *Fuoss*-Funktion[23] ist linear (Abb. 4, Kurve A) und zeigt damit das Vorliegen eines binären Dissoziationsgleichgewichtes; die Auswertung ergibt $\Lambda_0 = 44$ und $K = 2{,}34 \cdot 10^{-3}$. Trägt man im Diagramm mit den Koordinaten $\log K$ und $1/\Lambda_0$ den neuen

[20] *N. Bjerrum*, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Medd. **7**, 9 (1926).
[21] *R. M. Fuoss* und *C. A. Kraus*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 476 (1933).
[22] *R. M. Fuoss* und *C. A. Kraus*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 1019 (1933).
[23] *R. M. Fuoss*, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 488 (1935).

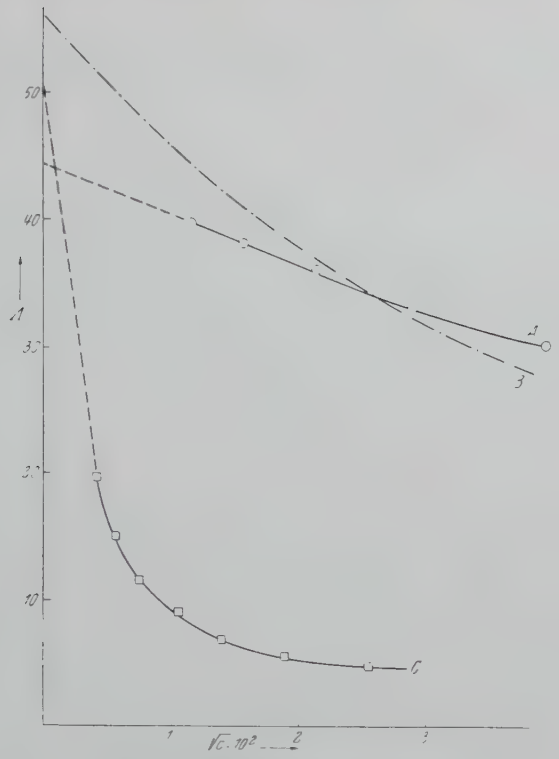


Abb. 3. Abhängigkeit von Λ von $\sqrt{c}$
Kurve A: $[(C_2H_5)_4N]\,[SbCl_6]$
Kurve B: $(C_2H_5)_4NCl$
Kurve C: $Cl_3SbOPCl_3$

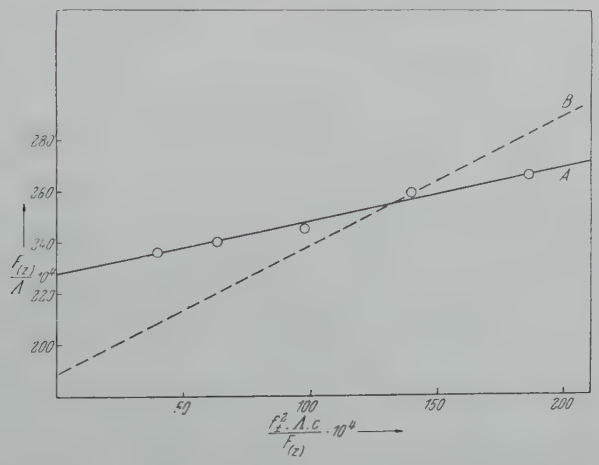


Abb. 4. *Fuoss*-Gerade von $[(C_2H_5)_4N]\,[SbCl_6]$ (Kurve A); zum Vergleich $(C_2H_5)_4NCl$ (Kurve B)

Punkt ein (Abb. 5), so zeigt sich gute Übereinstimmung mit der schon früher für reine Ionenverbindungen aufgestellten Beziehung[19].

$$\log K = -5{,}2 + \frac{1{,}1}{\Lambda_0}\,10^2 \qquad (3)$$

Es folgt daraus eindeutig, daß die Ionenbildung in Form eines binären reinen elektrostatischen Gleichgewichtes erfolgt; der Komplex ist nicht nachweisbar solvolysiert, also sehr stark; aber auch nicht zu Polymeren assoziiert, wie dies bei nicht Cl^--koordiniertem $SbCl_5$ der Fall zu sein scheint. Aus Λ_0 berechnet sich mit der Beweglichkeit des $[(C_2H_5)_4N]^+$-Ions[19] $l_{[(C_2H_5)_4N]^+} = 24$ eine Beweglichkeit für das $SbCl_6^-$-Ion zu

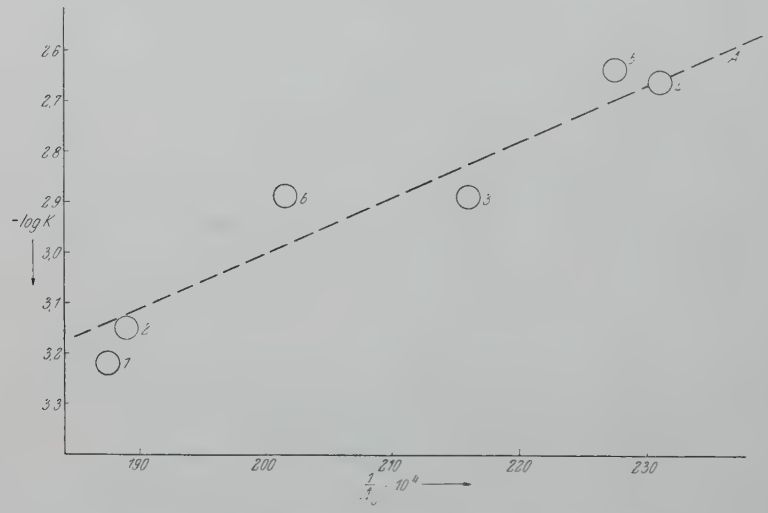


Abb. 5. Zusammenhang zwischen $\log K$ und $1/\Lambda_0$ bei Ionenverbindungen

1: $[(C_2H_5)_4N]\,[SbCl_6]$ 4: $(C_4H_9)_4NCl$
2: $(C_2H_5)_4NCl$ 5: $[(C_2H_5)_4N]\,[SbCl_6]$
3: $(C_3H_7)_4NCl$ 6: $(C_2H_5)_4NBr$

Kurve A: Die Beziehung $\log K = -5{,}2 + \frac{1{,}1}{\Lambda_0} \cdot 10^2$

$l_{SbCl_6} = 20$ und ein *Stokes*scher Radius[24] $R_{St} = 3{,}6$. Die Dimension des $SbCl_6$-Ions ist noch nicht bekannt. Die $SbCl_5$-Molekel bildet eine trigonale Bipyramide mit Abständen Sb—Cl = 2,31 bzw. 2,43[25]; die $SbCl_5O$-Einheit in der $Cl_5SbOPCl_3$-Molekel zeigt Sb—Cl Abstände von 2,32 bis 2,34 bei oktaedrischer Anordnung[17]. Mit $r_{Cl} = 1{,}0$[26] und mit

[24] *H. Ulich*, Z. Elektrochem. **36**, 505 (1930).

[25] *M. Rouault*, Ann. Physique [11] **14**, 78 (1940); ref. in Chem. Zbl. **1941**, I, 2356.

[26] Kovalente Atomradien nach *Pauling* und *Huggins*, ref. in *D'Ans-Lax*, Taschenb. f. Chem. u. Phys. **1943**, 187.

Berücksichtigung der Tatsache, daß die Anlagerung eines zusätzlichen Cl^--Ions zu einer Aufweitung der anderen Bindungen führen kann (vgl. P—Cl in PCl_5 und PCl_6^-)[27] ergibt sich ein Wert, der befriedigend mit dem gefundenen *Stokes*schen Radius übereinstimmt; ein weiterer Beweis für das Vorliegen des $SbCl_6^-$-Ions.

Das steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer experimenteller Befunde. Während z. B. Austauschversuche mit Radiochlor beim Tetraäthylammoniumchlorid[28] und Tetramethylammoniumchlorid[29], ja selbst bei dem fast nicht dissoziierten Chlorwasserstoff[30, 31] erfolgreich sind[32], findet zwischen $SbCl_5$ und $POCl_3$ in Lösungen $c \geq 10^{-2}$ Mol/l[33] erst dann Austausch statt, wenn man unmarkiertes Tetraäthylammoniumchlorid zusetzt[34]. Dabei ist der Umfang des Austausches proportional der Menge des zugefügten Tetraäthylammoniumchlorids[33]. Über das Gleichgewicht

$$SbCl_6^- \rightleftharpoons SbCl_5 + Cl^- \qquad (4)$$

sind die Cl^--Ionen dann mit dem Antimonpentachlorid verknüpft.

Auch potentiometrische Titrationen[15, 16] zeigen eine Komplexbildung des $SbCl_5$ mit dem potentialbestimmenden Ion (Cl^-) an: Solange Chloridionen gebunden werden, ändert sich die Spannung kaum; erst wenn die Aufnahmsfähigkeit des Komplexbildners erschöpft ist, folgt am Äquivalenzpunkt (Molverhältnis 1:1) die sprunghafte Änderung um etwa 0.8 V. Die halbe Sprunghöhe beträgt demnach 0,4 V; das bedeutet 6 bis 7 Zehnerpotenzen Aktivitätsverhältnis bei normalem Verhalten der Elektrode. Da das Cl^--Aktivitätsverhältnis zwischen $(C_2H_5)_4NCl$-Lösungen und reinem $POCl_3$ maximal 3 Zehnerpotenzen betragen kann (Abb. 7), bedeutet das, daß die Cl^--Ionenaktivität in etwa 10^{-2} *m* Lösungen von $[(C_2H_5)_4N][SbCl_6]$ kleiner ist als in reinem $POCl_3$; ein weiterer Beweis für die Stärke des Komplexes.

Schließlich fällt beim Einengen von Lösungen, die $(C_2H_5)_4NCl$ und $SbCl_5$ im Verhältnis 1:1 enthalten, eine Verbindung aus, die dieselbe Zusammensetzung aufweist und wahrscheinlich mit der länger bekannten Verbindung $[(C_2H_5)_4N][SbCl_6]$ identisch ist[32]. Sie zeigt dasselbe Leit-

[27] *J. R. van Wazer*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5709 (1956).

[28] *J. Lewis* und *D. B. Sowerby*, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 336.

[29] *B. J. Masters*, *N. D. Potter*, *D. R. Asher* und *T. H. Norris*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4252 (1956).

[30] *W. West* und *R. T. Edwards*, Phys. Rev. [2] **49**, 405 (1936), ref. in Chem. Zbl. **1937**, I, 788.

[31] *M. Baaz*, *V. Gutmann*, *L. Hübner* und *F. Jellinek*, wird demnächst veröffentlicht.

[32] *K. Clusius* und *H. Haimerl*, Z. physik. Chem. **B**, **51**, 347 (1942).

[33] *J. Lewis*, Private Mitteilung.

[34] *J. Lewis* und *D. B. Sowerby*, Chem. Soc. [London] Spec. Publ. **10**, 123 (1957).

fähigkeitsverhalten wie die frisch bereiteten Mischungen. Ihr Charakter als Ionenverbindungen ist damit sichergestellt.

$Cl_5SbOPCl_3$

Das Leitfähigkeitsverhalten frisch bereiteter Lösungen von $Cl_5SbOPCl_3$ erinnert weitgehend an das Triäthylamins[1]. Die Λ-Werte sind niedrig; gegen $\sqrt{c}$ aufgetragen ergeben sie eine gekrümmte Kurve (Abb. 3) ohne erkennbaren Linearteil. Dementsprechend ist Λ_0 schwer abschätzbar; es muß jedoch > 45 sein. Das Extrapolationsverfahren nach *Fuoss*[23] führt zu einem Wert von $\Lambda_0 = 51$ mit einem Fehler von etwa ± 2 wegen der starken Steigung der Geraden (Abb. 6). Die Dissoziation der Verbindung ergibt also Ionen mit normaler Beweglichkeit. Weiters folgt aus der Linearität der Kurve das Vorliegen eines binären Gleichgewichtes: Polymere Zustände sind also kurz nach dem Auflösen in verdünnten Lösungen nicht vorhanden. Die Konstante K' ergibt sich aus der Steigung zu $3{,}6 \cdot 10^{-6}$; im Falle eines *Bjerrum*schen Gleichgewichtes sollte sie nach Gl. (3) und mit $\Lambda_0 = 51$ etwa $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ betragen, sie ist also um $3 \cdot 10^{-3}$ zu klein. Daraus folgt das Vorliegen eines überlagerten chemischen Gleichgewichtes[1], die Ionenbildung kann durch das Gleichgewicht (1) allein auf keinen Fall beschrieben werden. Sieht man von der Möglichkeit ab, daß nachträglich Solvolyse stattfindet, so folgt daraus das Vorliegen einer Koordinationsverbindung zwischen $SbCl_5$ und $POCl_3$ auch in der Lösung.

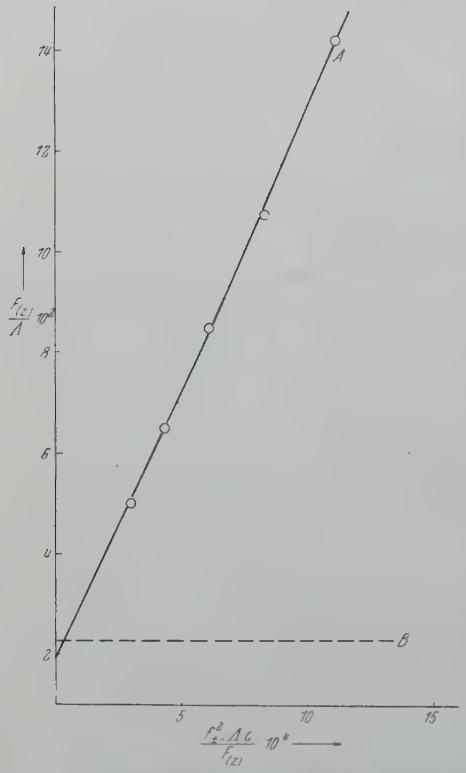


Abb. 6. *Fuoss*-Gerade von $Cl_5SbOPCl_3$ (Kurve A); zum Vergleich $[(C_2H_5)_4N]\,[SbCl_6]$ (Kurve B)

Eine Dissoziation dieser Verbindung nach Gl. (2)[8] läßt sich sowohl auf Grund konduktometrischer als auch potentiometrischer Ergebnisse ausscheiden. In einem äquivalenten Gemisch von $Cl_5SbOPCl_3$ und $(C_2H_5)_4NCl$ sollte das Gleichgewicht (2) mit der Konstante $3{,}6 \cdot 10^{-6}$ von dem gleichzeitig vorliegenden Dissoziationsgleichgewicht des $(C_2H_5)_4NCl$

$$(C_2H_5)_4NCl \rightleftharpoons (C_2H_5)_4N^+ + Cl^- \qquad (5)$$

mit der Konstante $7 \cdot 10^{-4}$ praktisch vollständig unterdrückt sein; die Messung sollte die Eigenschaften des Tetraäthylammoniumchlorids[18] ergeben. Das ist nicht der Fall; die Messung ergibt $\Lambda_0 = 44$ statt 53, und $K = 2 \cdot 10^{-3}$ statt $7 \cdot 10^{-4}$ und dementsprechend einen ganz anderen Verlauf der Λ-$\sqrt{c}$-Kurve (Abb. 3). Ebenso dürfte bei der konduktometrischen Titration kein Knick (Abb. 2), bei der potentiometrischen Titration kein Sprung[14, 15] auftreten. Noch klarer ist der Vergleich zwischen konduktometrischen und potentiometrischen Messungen. In Abb. 7 sind die aus Leitfähigkeitsmessungen berechneten Logarithmen der Cl^--Ionenaktivität von $(C_2H_5)_4NCl$ und $Cl_5SbOPCl_3$ gegen log c aufgetragen; die Berechnungsmethoden finden sich in der Legende. Kurve A bedeutet die Cl^--Ionenaktivität in Lösungen von $(C_2H_5)_4NCl$, Kurve B dasselbe für $Cl_5SbOPCl_3$ bei Gültigkeit von (2). Die beiden Kurven bleiben immer nahe beisammen, bei $c \sim 10^{-1}$ Mol/l beträgt der Unterschied kaum mehr als eine Zehnerpotenz. Nun haben potentiometrische Messungen an etwa 0,1-molaren bis 1-molaren Lösungen mit Molybdän-Elektroden übereinstimmend Potentialdifferenzen von mehr als 0,8 V ergeben, was bei normalem Verhalten der Elektrode ein Aktivitätsverhältnis von mehr als 13 Größenordnungen bedeutet. Unabhängig von der Konzentration der gemessenen Lösungen, den tatsächlichen Elektrodenvorgängen und der Ungenauigkeit der Messungen ist es undenkbar, diese Potentialdifferenz auf ein Aktivitätsverhältnis von nur einer Zehnerpotenz zurückzuführen. Auch die Tatsache, daß die potentiometrischen Messungen in gealterten $SbCl_5$-Lösungen durchgeführt wurden, fällt nicht ins Gewicht, da diese den Gleichgewichtszustand in spätestens einer Woche erreichen und dieser Zustand vom $Cl_5SbOPCl_3$ nur unwesentlich verschieden ist (s. nächster Abschnitt). Man muß vielmehr annehmen, daß durch die Dissoziation des $Cl_5SbOPCl_3$ die Cl^--Ionenaktivität verringert wird; damit ist nicht nur die Existenz einer Eigendissoziation des $POCl_3$ und des positiven Lösungsmittelions bewiesen, sondern auch die Bildung positiver Lösungsmittelionen durch Dissoziation von $Cl_5SbOPCl_3$:

$$Cl_5SbOPCl_3 \rightleftharpoons SbCl_6^- + POCl_2^+ \qquad (6)$$

Dieses Gleichgewicht entspricht sowohl den Ergebnissen der röntgenographischen Strukturanalyse, als auch denjenigen der quantitativen konduktometrischen und potentiometrischen Messungen. Kurve C in Abb. 7 zeigt die für diesen Fall zu erwartende Cl^--Ionenaktivität, sofern man zur Ermittlung der Cl^--Ionenaktivität das Ionenprodukt des Phosphoroxychlorids $P = 9 \cdot 10^{-14}$ setzt[18].

Aus dem Wert $\Lambda_0 = 51$ ergibt sich mit der Beweglichkeit des $SbCl_6^-$-Ions ein Wert für $l_{[POCl_2]^+} = 31$. Neben dem negativen Lösungsmittelion Cl^- besitzt also auch das $[POCl_2]^+$-Ion normale Beweglichkeit. Sein *Stokes*scher Radius ist etwa 2,5 Å; dieser Wert entspricht etwa den Dimen-

sionen des unsolvatisierten $[POCl_2]^+$-Ions, wie sie sich aus den Atombeständen in der $POCl_3$-Molekel[35–37] und den kovalenten Atomradien[26] abschätzen lassen. Für das einfach solvatisierte Ion $[POCl_2OPCl_3]^+$ wäre statt dessen ein *Stokes*scher Radius von mindestens 4 Å zu erwarten, was nur der Hälfte der aufgefundenen Beweglichkeit, nämlich etwa 17, entsprechen würde. Da sich die Fehler der Messung und der Extrapolation weit innerhalb dieses Intervalles halten, folgt daraus das Vorliegen einer chemisch nicht solvatisierten Form des $[POCl_2]^+$-Ions, die einem normalen Wanderungsmechanismus im Sinne des *Stokes*schen Gesetzes gehorcht.

Aus der scheinbaren Dissoziationskonstante folgen die Werte für Gesamtreaktion und Ionisation nach

$$K_{ges} = \frac{1}{{}^1/K' - {}^1/K_{Diss}} = 4 \cdot 10^{-6} \qquad K_{ion} = \frac{1}{K_{Diss}/K' - 1} = 3 \cdot 10^{-3}$$

unter Benützung von Gl. (3); (4) ist eigentlich keine Dissoziation, sondern ein Wechsel zwischen Cl^--Ionen und O-Koordination durch eine $POCl_3$-Molekel. Als charakteristischen Vorgang schreibt man besser

$$SbCl_6^- \overset{\pm\ POCl_3}{\rightleftharpoons} Cl_5SbOPCl_3 + Cl^- \qquad (7)$$

an; die Konstante dieser Reaktion K_k ist durch

$$K_k = \frac{[Cl_5SbOPCl_3]\,[Cl^-]}{[SbCl_6^-]} = \frac{P}{K_{ges}}$$

gegeben. Die elektrostatischen Anteile von P und K_{ges} brauchen hier nicht berücksichtigt zu werden, da sie sich gegenseitig praktisch aufheben. K_k stellt also bereits ein direktes Maß für die chemischen Affinitätsverhältnisse dar. Eine genaue Berechnung scheitert aber an sicheren Werten für das Ionenprodukt; die bisher vor allem konduktometrisch gewonnenen Werte von $9 \cdot 10^{-14}$ sind möglicherweise zu hoch, es kann daher auch für K_k nur eine obere Grenze von $K_k \leq 10^{-9}$ ermittelt werden. Immerhin zeigt der Wert, daß die Reaktion stark auf der Seite des Chlorokomplexes liegt; dieser ist also viel stärker als die sauerstoffkoordinierte Verbindung. Das stimmt sehr gut mit den Ergebnissen überein, die für das $SbCl_6^-$-Ion potentiometrisch und konduktometrisch gewonnen werden. In Gegenwart von Cl^--Ionendonoren liegt alles $SbCl_5$ als $SbCl_6^-$ vor. In Abwesenheit von Cl^--Ionendonoren muß dagegen das Lösungsmittel als Cl^--Ionendonor herangezogen werden; die geringen Cl^--Donoreneigenschaften des $POCl_3$ gleichen dann die Stärke des Komplexes aus.

[35] *G. R. Badgley* und *R. L. Livingston*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 261 (1954).
[36] *G. Williams, J. Sheridan* und *W. Gordy*, J. chem. Phys. **20**, 164, (1952).
[37] *L. O. Brockway* und *J. Y. Beach*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1836 (1938).

so daß hier doch die O-Koordination die Oberhand gewinnt. Das Verhältnis der beiden Komplexe zueinander ist also einerseits von der Cl^--Ionenaktivität, andererseits von der Verdünnung (Gl. 7) abhängig.

Die in letzter Zeit mehrfach diskutierte Möglichkeit einer Konkurrenz zwischen Cl^--Ionen und O-Koordination[9–11] in $POCl_3$-Lösungen ist damit

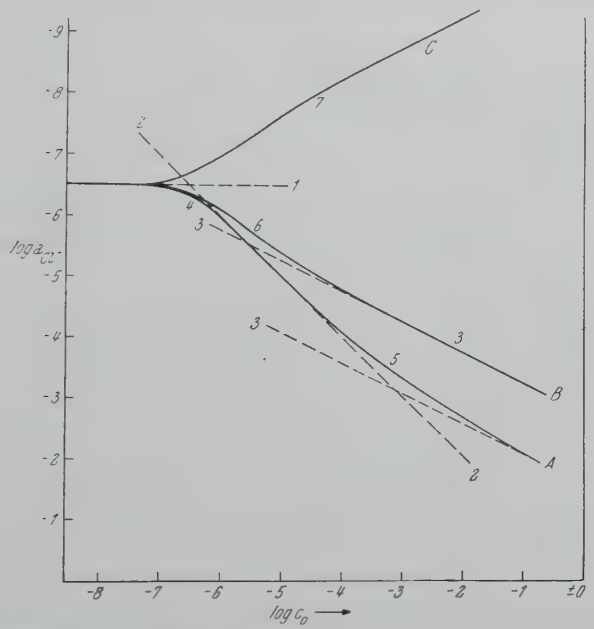


Abb. 7. Abhängigkeit der Chloridionenaktivitäten von $(C_2H_5)_4NCl$ (Kurve A) und $Cl_5SbOPCl_3$ (Kurve B) bei Gültigkeit von Gl. (2); Kurve C bei Gültigkeit von Gl. (6); ermittelt aus den Ergebnissen von Leitfähigkeitsmessungen nach

1 $a_{Cl^-} = \sqrt{P}$
2 $a_{Cl^-} = c_0$
3 $a_{Cl^-} = \sqrt{K \cdot c_0}$ (f undiss. ist vernachlässigt)
4 $a_{Cl^-} = \frac{c_0}{2} + \sqrt{\frac{c_0^2}{4} + P}$
5 $a_{Cl^-} = \sqrt{K \cdot c_0 \, (1 - \alpha)}$ (f undiss. ist vernachlässigt)
6 a_{Cl^-} analog 4 und 5 graphisch extrapoliert
7 B um 1 gespiegelt
$P = 10^{-13}$, $K_{Et_4NCl} = 7 \cdot 10^{-4}$, $K_{Cl_5SbOPCl_3} = 4 \cdot 10^{-6}$

für das $Cl_5SbOPCl_3$ sichergestellt. Allerdings dürften die Verhältnisse in Wirklichkeit komplizierter sein. Auch die Lösungen von $Cl_5SbOPCl_3$ ändern sich mit der Zeit, wie aus dem Leitfähigkeitsverhalten hervorgeht (Abb. 8, Kurven C_1, C_2, C_3). Erst nach etwa einem Tag erreichen sie einen Gleichgewichtszustand, der dem Zustand frischer Lösungen von $Cl_5SbOPCl_3$ ähnlich ist und mit dem Endzustand übereinstimmt, in den $SbCl_5$-Lösungen in konzentrierten Bereichen übergehen.

$SbCl_5$

Stärker als bei Lösungen von $Cl_5SbOPCl_3$ ändert sich die Leitfähigkeit bei solchen von $SbCl_5$ mit der Zeit. In Abb. 8 sind die Werte für $\log \Lambda$ gegen $\log c$ eingetragen; die Kurven A bedeuten Versuchsreihen

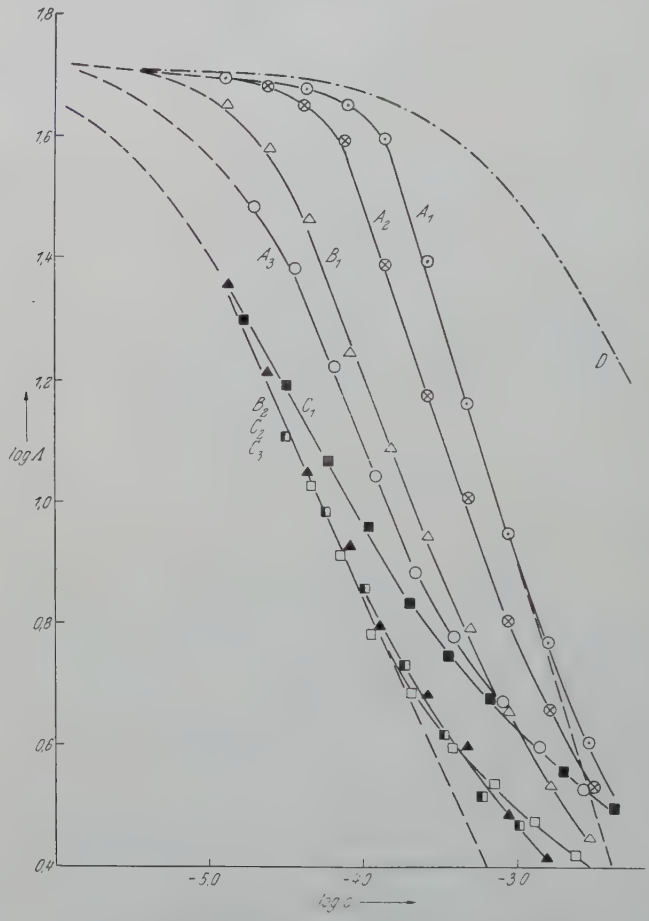


Abb. 8. Leitfähigkeitsmessungen an $SbCl_5$ und $Cl_5SbOPCl_3$

A_1 A_2 A_3 B_1 B_2 C_1 C_2 C_3 } siehe Tabelle 1

mit Ausgangslösungen von etwa 10^{-1} Mol/l, B solche mit 10^{-2} Mol/l. Bei der Betrachtung der Kurven läßt sich folgendes festlegen:

1. Alle Kurven zeigen S-Form. Im Bereich von etwa 10^{-3} und 10^{-4} Mol/l befindet sich ein linearer Teil; gegen kleine Konzentrationen erfolgt

ein mehr oder weniger ausgeprägtes Umbiegen zu fast horizontalem Verlauf, gegen höhere Konzentration ebenfalls ein Flacherwerden.

2. Bei den geraden Teilen der Kurve nimmt der Absolutwert der Steigung mit der Zeit ab. Dieser ist bei $SbCl_5$ durchweg größer als $^1/_2$. Beim $Cl_5SbOPCl_3$ nimmt der Absolutwert zu; hier ist er etwas kleiner als $^1/_2$ (Abb. 8). Der gemeinsame Endzustand hat etwa die Steigung $-^1/_2$.

3. Verlängert man die geraden Teile der $\log \Lambda$—$\log c$-Kurven der $SbCl_5$-Lösungen bis $\log c = 0$, so treffen sie sich dort praktisch in einem Punkt.

4. Die Kurven sind bei frischen Lösungen stärker gekrümmt als bei alten.

Die Form der Leitfähigkeitskurven der $SbCl_5$-Lösungen, besonders der frischen, erinnert an das Verhalten von Kolloiden in wäßriger Lösung[38]. Das kann grundsätzlich auf die Bildung von Neutralkolloiden oder von Ionenmizellen zurückzuführen sein. In letzterem Fall wäre zu erwarten, daß sich eine solche Assoziationstendenz der $SbCl_6^-$- oder $POCl_2^+$-Ionen auch bei anderen Verbindungen bemerkbar machen sollte. $[(C_2H_5)_4N]\,[SbCl_6]$ verhält sich aber völlig normal; eine Assoziation der $POCl_2^+$-Ionen müßte zu gleichartigem Verhalten aller sauren Chloride, insbesondere auch des $Cl_5SbOPCl_3$ führen, was auch nicht der Fall ist. Man sollte also eher Neutralkolloide etwa der Form $(SbCl_5)_n(POCl_3)_m$ erwarten, bei denen $m < n$ ist; allerdings dürften diese geringfügig aufgeladen sein, wie das Aufkrümmen der Kurve in konzentrierten Lösungen zeigt.

Für das Vorliegen solcher nicht ausreagierter Mizellen von $SbCl_5$ sprechen auch andere Beobachtungen. Die bedeutende Lösungswärme zeigt eine Reaktion mit dem Lösungsmittel an, das Vorliegen von $Cl_5SbOPCl_3$ und $SbCl_6^-$ in der Lösung ist gesichert. Destilliert man Lösungen von $SbCl_5$ in $POCl_3$ bei Atmosphärendruck, so geht das Phosphoroxychlorid gelb bis orangerot über. Ähnlich zersetzt sich flüssiges $SbCl_5$ oberhalb von 110° schon weitgehend in $SbCl_3$ und Chlor; dagegen kann man sowohl $Cl_5SbOPCl_3$ als auch $[(C_2H_5)_4N]\,[SbCl_6]$ ohne weiteres ohne Phosphoroxychlorid auf dieselbe Temperatur erhitzen, ohne daß es zu einer Zersetzung kommt. Weiters folgt aus dem Vergleich der Lösungseigenschaften des $SbCl_5$ und $POCl_3$, daß beide auch ohne chemische Reaktion ineinander löslich sein sollten.

Man kann unter diesen Umständen das beobachtete Verhalten sehr gut wiedergeben, wenn man die Dissoziation von Neutralkolloiden nach

$$(SbCl_5)_n \overset{\pm\ n\ POCl_3}{\rightleftharpoons} n\,[SbCl_6]^- + n\,[POCl_2]^+ \qquad (8)$$

annimmt. Mit

[38] *K. Hoffmann*, Kolloid. Z. **84**, 344 (1938).

$$K = \frac{\alpha^{2n} \cdot c^{2n-1} \cdot f_{\pm}^{2n}}{(1-\alpha)} \text{ und } \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \cdot \frac{1}{f_\lambda}$$

ist dann

$$\log \Lambda = -\frac{2n-1}{2n} \log c + \frac{1}{2n} \log K + \log \Lambda_0 + \frac{1}{2n} \log (1-\alpha) + \log \frac{f_\lambda}{f_\pm}$$

$\log \frac{f_\lambda}{f_\pm}$ kann, wie bereits mehrfach gezeigt[1, 20], bei diesen Konzentrationen und bei der hier angestrebten Genauigkeit = 1 gesetzt werden. Das Glied $\frac{1}{2n} \log (1-\alpha)$ ist für die Krümmung der Kurven im verdünnten Gebiet verantwortlich. Je größer n ist, desto schneller geht $(1-\alpha)^{2n}$ mit zunehmendem c und abnehmendem α gegen 1 (Abb. 9) und desto schärfer

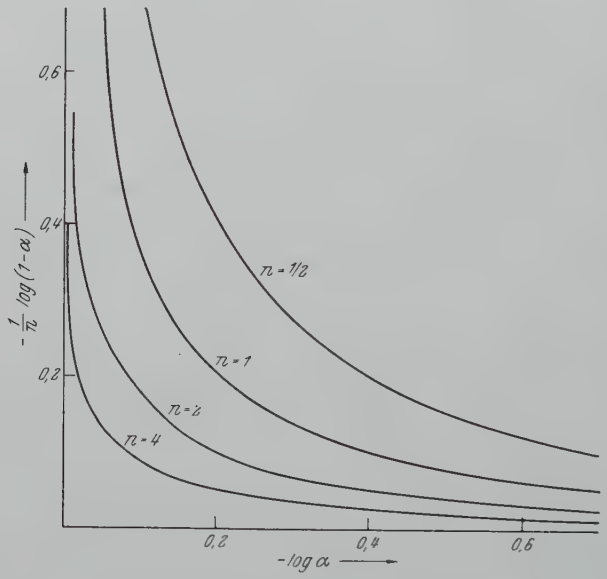


Abb. 9. Änderung von $\frac{1}{2n} \log (1-\alpha)$ mit $\log \alpha$ in Abhängigkeit von n

ist die Krümmung. Der Linearteil der $\log \Lambda$ — $\log c$-Kurve ist demnach durch (9)

$$\log \Lambda = -\frac{2n-1}{2n} \log c + {}^1/_2 \left(\frac{1}{n} \log K + 2 \log \Lambda_0 \right) \tag{9}$$

gegeben; er weist die Steigung $-\frac{2n-1}{2n}$ und den Ordinatenabschnitt $1\,(1/n \cdot \log K + 2 \log \Lambda_0)$ auf, kann also bei Kenntnis von Λ_0 in der bisher üblichen Weise ausgewertet werden. Die Konstante $1/n \cdot K$ entspricht der Reaktion.

$$\frac{1}{n}(SbCl_5)_n \overset{\pm POCl_3}{\rightleftharpoons} SbCl_6^- + POCl_2^+ \qquad (10)$$

Die Grenzwerte für Λ_0 lassen sich, soweit die Krümmung ausgeprägt ist, gut bestimmen oder einigermaßen abschätzen. Ersteres ist für die Kurven A_1 und A_2 der Fall: hier läßt sich recht genau $\log \Lambda_0$ zu 1,71 bzw. 1,72 extrapolieren, das entspricht $\Lambda_0 = 51$—52. Aber auch für B_1 und A_3 kann man $\log \Lambda_0 = 1{,}70$ bzw. $\Lambda_0 = 50$ innerhalb einer entsprechenden größeren Fehlergrenze abschätzen. Diese Werte stimmen befriedigend mit dem für $Cl_5SbOPCl_3$ bestimmten Wert von 51 überein; es handelt sich wahrscheinlich um dieselben Ionen. Das bedeutet, daß $SbCl_6^-$- und $POCl_2^+$-Ionen mit den Polymerkörpern im Gleichgewicht stehen. Da deren Leitfähigkeit nicht ins Gewicht fällt (sie beträgt nach den Werten im konzentrierten Gebiet etwa $\Lambda_0 \sim 3$), ist die Auswertung nach (9) möglich.

Tabelle 1. Die Änderung des Leitvermögens von Lösungen von $SbCl_5$ und $Cl_5SbOPCl_3$ in $POCl_3$ mit der Zeit

Substanz	Ausgangskonz.	Zeit (Tage)	Kurve (Abb. 8)	$\frac{2n-1}{2n}$	n	$(\log \Lambda)_{c=1}$	$\frac{1}{n} \log K$
$SbCl_5$	10^{-1}	0	A_1	0,82	3,0	— 1,51	— 6,44
$SbCl_5$	10^{-1}	1	A_2	0,75	2,0	— 1,50	— 6,42
$SbCl_5$	10^{-1}	4	A_3	0,62	1,3	— 1,37	— 6,16
$SbCl_5$	10^{-2}	0	B_1	0,66	1,5	— 1,44	— 6,30
$SbCl_5$	10^{-2}	1	B_2	0,55	1,1	— 1,35	— 6,12
$Cl_5SbOPCl_3$ ..	10^{-2}	0	C_1	0,45	0,9	— 0,84	— 5,10
$Cl_5SbOPCl_3$ ..	10^{-2}	½	C_2	0,55	1,1	— 1,35	— 6,12
$Cl_5SbOPCl_3$ ..	10^{-2}	1	C_3	0,55	1,1	— 1,35	— 6,12

In Tab. 1 sind die abgelesenen bzw. berechneten Werte für Steigung, Ordinatenabschnitte, n und $1/n \cdot \log K$ eingetragen. n ist von Anfang an nicht sehr groß und geht in einen Wert nahe 1 über. Der Übergang ist bei den verdünnten Lösungen schnell und ausgeprägt, bei den konzentrierten langsamer, aber auch deutlich erkennbar. Umgekehrt nimmt n beim $Cl_5SbOPCl_3$ zu, um einen übereinstimmenden Endzustand zu erreichen (Abb. 10). Daß die Werte für n nicht ganzzahlig sind, dürfte nicht nur auf den Einfluß des vernachlässigten Faktors $f_\lambda/f_\pm$ zurückzuführen sein, sondern möglicherweise auch darauf, daß es sich um einen scheinbaren Polymerisationsgrad eines Gemisches verschieden stark polymerisierter Körper handelt. Auffallend ist auch die Tatsache, daß die Konstanten $1/n \cdot \log K$ praktisch gleich sind; die Reaktion

$$(SbCl_5)_{n\sim 3,\ solv.} \rightarrow (SbCl_5)_{n\sim 1,\ solv.} \qquad (11)$$

ist also von keinem nennenswerten Potentialabfall begleitet. Die Übereinstimmung der Abnahme der Steigung mit der Zunahme des Krümmungs-

radius machen einen Depolymerisationsvorgang nach Gl. (11) als Zeitreaktion auf alle Fälle sehr wahrscheinlich. Auch im Gleichgewichts-

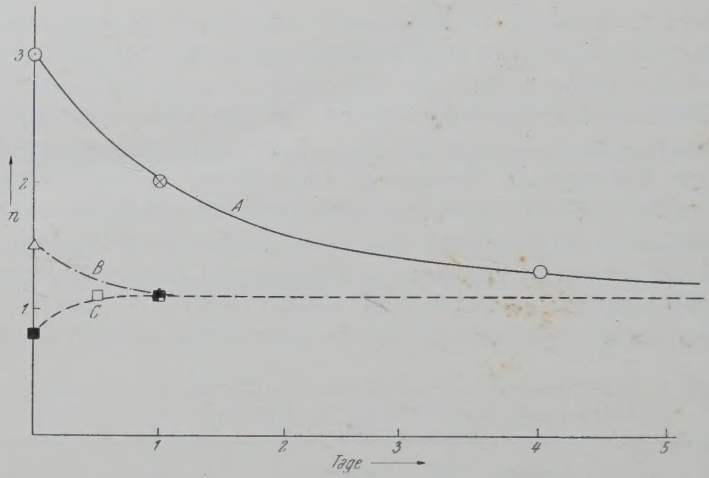


Abb. 10. Die Änderung von n mit der Zeit. Punktsymbole wie in Abb. 8

zustand dürfte $SbCl_5$ neben $SbCl_6^-$, $Cl_5SbOPCl_3$ und $(SbCl_5)_{n,\ solv.}$ vorliegen. Die im verdünnten Gebiet reversibel oder irreversibel möglichen Reaktionen lassen sich schematisch folgendermaßen wiedergeben:

$$SbCl_6^- + POCl_2^+$$

$$Cl_5SbOPCl_3 \qquad (SbCl_5)_n + POCl_3$$

$$Cl_5SbOPCl_3 + (SbCl_5)_n$$

Erratum

Im Experimentellen Teil der Arbeit von *R. Riemschneider* und *E.-B. Grabitz:* „Über die Herstellung einiger Alkylcyclopentadiene" soll der Siedepunkt des Methyl-cyclopentadiens als 70—73° gelesen werden (Mh. Chem. **89**, 750 [1958]; vgl. Tabelle, l. c. S. 749).

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, und Verein Österr. Chemiker, Wien I, Eschenbachgasse 9. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Kuffner, Wien IX, Währinger Straße 38. Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Wien VII, Kandlgasse 19-21

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Engelbrecht, A. und **E. Nachbaur.** Über eine elektrochemische Darstellung von Sauerstoff-difluorid. Die Elektrolyse von Wasser in flüssigem Fluorwasserstoff 367

Engelbrecht, A. und **E. Nachbaur.** Die Elektrofluorierung von Guanidin-Hydrofluorid in wasserfreiem Fluorwasserstoff 371

Hoyer, H. Eine einfache Deuteriumaustauschmethode als Hilfsmittel bei der infrarotspektroskopischen Untersuchung von Molekülstrukturen 357

Rice, O. K. Reaktionen mit intermolekularem Energieaustausch 330

Schwarz-Bergkampf, E. Die Anpassung der *van der Waals*-Gleichung... 418

Suryanarayana, C. V. und **K. M. Somasundaram.** Über die Bedeutung der Dielektrizitätskonstante beim Mischungspunkt des ternären Systems Propanol-(2)-Wasser-Benzol 375

Organische Chemie und Biochemie

Asinger, F., M. Thiel und **R. Sowada.** Synthese und Verhalten aliphatisch substituierter Imidazoline-Δ^3 402

Janke, R. G., C. Jungwirth, I. B. Dawid und **O. Hoffmann-Ostenhof.** Über den oxydativen Abbau von *myo*-Inosit durch einige Sproßpilzarten 382

Kreisky, Selma. Thiuroniumderivate der Pyridoxingruppe 417

Pailer, M. und **W. G. Kump.** Über die Isolierung des Achilleins aus *Achillea millefolium* L. und dessen Identifizierung als Betonicin 396

Schlögl, K. und **Kh. Orgler.** Einwirkung von Kaliumcyanid auf Jodmethylate von Acetylen-Mannich-Basen; 2. Mitt. über Acetylenderivate 306

Schlögl, K. und **Kh. Orgler.** Synthese einiger isomerer Heptan- und Octan-tricarbonsäuren 321

Zigeuner, G. und **K. Jellinek.** Über die Struktur der künstlichen Harze; 8. Mitt.: Zur Darstellung von 3,5-disubstituierten 2-Hydroxybenzaldehyden 297

Zigeuner, G. und **M. Wilhelmi.** Über die Struktur der künstlichen Harze, 9. Mitt.: Über Abkömmlinge des 2,6-Bis-(2-hydroxybenzyl)-3,5-dimethylphenols 361

17 Aug. 1959
FILED IN STACKS

Das Hochfrequenz-Titrimeter nach PUNGOR arbeitet mit einer Frequenz von ungefähr 150 MHz. Es eignet sich zur Bestimmung von Säuren und Basen in wässerigen und nicht wässerigen Lösungsmitteln. Man kann es auch für Niederschlagstitrationen verwenden z. B. bei argentometrischen Messungen, bei der Sulphat- und Alkaloid-Bestimmung usw. Auch ist es möglich, die zeitliche Änderung einer Flüssigkeit z. B. Verderben geschlossener Ampullen durch die Veränderung der Leitfähigkeit der Lösung mit ihm zu verfolgen. Schließlich wird es als Anzeigegerät für den Austauschprozeß in Ionensäulen gebraucht.

Ausfuhr: METRIMPEX Ungarisches Außenhandelsunternehmen für Erzeugnisse der Instrumentenindustrie
Briefanschrift: Budapest 62, Postfach 202
Drahtanschrift: INSTRUMENT BUDAPEST

Printed in Austria